

**Simultane Ad- und Desorption
von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid
an mit Magnesiumoxid imprägniertem Aktivkoks**

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
vorgelegte
Dissertation
eingereicht von
Diplom-Ingenieur Ralph Ernst
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Luft
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.rer.nat.habil. P. Claus
Tag der Einreichung:	17. April 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	3. Juni 2002

Darmstadt 2002

D17

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie, Fachgebiet Chemische Technologie, unter der Leitung von Professor Dr. G. Luft in der Zeit vom 1. März 1998 bis 15. April 2002 durchgeführt.

Ich danke Herrn Professor Dr. Luft für die gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Des weiteren danke ich dem gesamten Arbeitskreis für die gute Stimmung und die stets vorhandene Hilfsbereitschaft. Besonders hervorheben möchte ich Henning Meier-Geinitz, der mir nicht nur bei Computer-Problemen mit Rat und Tat beiseite stand sowie Oliver Ruhl für sein Engagement für dieses Projekt im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Meiner Frau Tania danke ich für ihre moralische Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion. Ebenso danke ich meinem Sohn Lukas dafür, dass er mir mittlerweile einen regelmäßigen Schlaf gönnt.

Ich danke Gott für seine Taten in meinem Leben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2	Verfahren zur Rauchgasreinigung	4
2.1	Entstehung, Zusammensetzung und Wirkung von Rauchgasen	4
2.2	Gesetze und Verordnungen	6
2.3	Rauchgasreinigungsprozesse	8
2.3.1	Nassverfahren	8
2.3.2	Trockenverfahren	10
3	Theoretischer Teil	14
3.1	Adsorption	14
3.2	Anforderungen an das Adsorbens	15
3.3	Charakterisierung von Adsorbentien	16
3.4	Sorptionsisothermen	17
3.5	Aktivkoks als Adsorbens	20
3.5.1	Aktivkohle und Aktivkoks	20
3.5.2	Struktur und Chemie von Aktivkoks	20
3.6	Sorptionskatalytische Abscheidung von Schwefeldioxid auf Aktivkoks	23
3.7	Abscheidung von Chlorwasserstoff	26

Inhaltsverzeichnis

4	Apparativer Teil	28
4.1	Aufbau der Versuchsanlage für Ad- und Desorptionsmessungen	28
4.2	Aufbau des Reaktors	30
4.3	Analytik	30
4.3.1	Funktion der Leitfähigkeitsmesszelle	31
4.3.2	URAS	32
4.4	Versuchsdurchführung	32
4.4.1	Adsorptionsmessungen	32
4.4.2	Desorptionsmessungen	33
4.5	Strukturuntersuchungen	33
5	Präparation und Charakterisierung des Adsorbens	34
5.1	Imprägnieren von Aktivkoks	34
5.1.1	Durchführung der Imprägnierung	35
5.1.2	Erzielte Magnesiumoxidmengen	36
5.2	Charakterisierung des Adsorbens	36
5.2.1	Bestimmung der inneren Oberfläche	36
5.2.2	Bestimmung der Porenradienverteilung	38
5.3	Ergebnisse der Physisorptionsmessungen	40
5.3.1	Innere Oberflächen	40
5.3.2	Porenradienverteilung	40
6	Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff	42
6.1	Methodik der Versuchsauswertung	42
6.2	Versuchsbedingungen	43
6.3	Adsorption von Chlorwasserstoff	44
6.3.1	Einfluss des Magnesiumoxids	44
6.3.2	Einfluss der Filmdiffusion	46
6.3.3	Einfluss der Porendiffusion	47

Inhaltsverzeichnis

6.3.4	Variation der Konzentration	50
6.3.5	Konzentrationsprofil	52
6.3.6	Erzielte HCl-Adsorbatmengen	55
6.4	Abscheidung von Schwefeldioxid	56
6.4.1	Langzeitmessung von Schwefeldioxid	57
6.4.2	Reine Adsorption von Schwefeldioxid	58
6.4.3	Einfluss des Magnesiumoxids	60
6.4.4	Einfluss der Filmdiffusion	61
6.4.5	Einfluss der Porendiffusion	62
6.4.6	Variation der Konzentration	63
6.4.7	Konzentrationsprofil von Schwefeldioxid	65
6.5	Simultane Adsorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid	66
6.5.1	Einfluss von Chlorwasserstoff auf die Adsorption von Schwefeldioxid	68
6.5.2	Einfluss von Schwefeldioxid auf die Adsorption von Chlorwasserstoff	69
6.5.3	Verdrängung von Chlorwasserstoff durch Schwefelsäure	71
7	Modellierung der Durchbruchskurven	76
7.1	Bilanzgleichungen zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen	76
7.1.1	Massenbilanz	76
7.1.2	Energiebilanz	77
7.2	Modellierung der Adsorption nach dem Rosen-Modell	78
7.2.1	Das Rosen Modell	78
7.2.2	Modellierung der Chlorwasserstoffadsorption	81
7.3	Modellierung der Simultanadsorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid	84
7.3.1	Erstellung des Differentialgleichungssystems	84
7.3.2	Lösen der DGLs mit Presto Kinetics	87
7.3.3	Bestimmung der Parameter und Konstanten	89
7.3.4	Vergleich der Rechnungen mit gemessenen Werten	91

Inhaltsverzeichnis

8	Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid	94
8.1	Vorgehensweise	94
8.2	Desorption von Schwefeldioxid	95
8.3	Desorption von Chlorwasserstoff	99
8.4	Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure	102
9	Zusammenfassung	104
10	Anhang	108
10.1	Symbole	108
10.2	Abkürzungen und Indizes	110
	Tabellenverzeichnis	111
	Abbildungsverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	116

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

Seit dem Einsetzen der Industrialisierung im 19. Jahrhundert steigt der Energieverbrauch der Menschheit nicht nur aufgrund des Bevölkerungswachstums, sondern auch durch eine starke Zunahme des Pro-Kopf-Verbrauchs an Energie [HAR-94]. In den nächsten Jahrzehnten kann in den westlichen Industriestaaten von einer Stagnation des Energieverbrauchs auf hohem Niveau ausgegangen werden, da die Bevölkerung kaum zunimmt und durch Energiesparmaßnahmen der Pro-Kopf-Verbrauch nicht weiter ansteigt. Im Gegensatz hierzu nimmt in den meisten der sogenannten Entwicklungsländern sowohl die Bevölkerung als auch der Pro-Kopf-Energieverbrauch stark zu. Auch wenn mit steigendem Wohlstand die Bevölkerung langsamer wächst, sind bei der Erhöhung des Lebensstandards noch sehr starke Zuwachsraten in der Energieproduktion zu erwarten.

Der weitaus größte Anteil der Energie wird nach wie vor durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas sowie Braun- und Steinkohle erzeugt. In Deutschland lag im Jahre 1999 der Anteil fossiler Energie am Primärenergieverbrauch bei 86,1% [AGE-00]. Die Nutzung regenerativer Energien wie Wind- Wasser- und Solarenergie verzeichnet zwar hohe Wachstumsraten, jedoch auf sehr niedrigem Niveau, so dass auch in den nächsten 20 Jahren die Nutzung fossiler Rohstoffe in Deutschland wie auch weltweit dominieren wird.

Durch das Wirtschaftswachstum in Schwellenländern nimmt auch deren Müll- und Abfallproduktion, die als Gradmesser für den Entwicklungsstand einer Gesellschaft dienen kann, weiter zu. Zur Entsorgung stehen als Alternativen neben Deponierung und Wiederverwertung

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

eine Nutzung als Brennstoff in Feuerungsanlagen zur Verfügung.

Bei der Verbrennung von Kohle und Öl sowie von Haus- und Sondermüll zur Energiegewinnung entstehen in großen Mengen sogenannte Rauchgase. Neben den unbedenklichen Inhaltsstoffen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf enthalten die Rauchgase Kohlendioxid und in variierenden Mengen saure Schadstoffe – Stickoxide, Chlorwasserstoff sowie Schwefeldioxid. Entstehung und Wirkung der Schadstoffe werden in Kapitel 2 eingehend diskutiert.

Die zunehmende Belastung der Luft durch die genannten Schadstoffe führte im Laufe des 20. Jahrhunderts zu Beeinträchtigungen der Gesundheit beim Menschen und zu erheblichen Beschädigungen an historischen Bauwerken und der Natur. Als Folge daraus wurden vom Gesetzgeber immer strengere Richtlinien zur Reinhaltung der Luft erlassen, um einer weiteren Schädigung entgegenzuwirken. In Deutschland wird die Immission von Schadstoffen in die Luft durch das BImSchG (BundesImmissionschutzGesetz) geregelt [JAR-95]. Um der überregionalen Wirkung der Schadstoffe Rechnung zu tragen, gibt es internationale Abkommen, die eine weltweite Eindämmung des Problems ermöglichen sollen.

Zur Minimierung der Schadstoff-Immission wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt, die zum einen die Entstehung der Schadstoffe vermeiden (primäre Maßnahmen), zum anderen die Immission der entstandenen Schadstoffe verhindern (sekundäre Maßnahmen).

Zu den primären Maßnahmen gehören Techniken zur Erhöhung des Wirkungsgrades, die Selektion schadstoffarm verbrennender Brennstoffe sowie die Optimierung der Reaktionsführung. Besonders erfolgreich war die Optimierung der Verbrennungsbedingungen bei der Entstehung von Dioxinen, deren Bildung unter optimalen Bedingungen weitgehend verhindert werden kann. Die erstrebenswerte Umstellung auf chlor- und schwefelarme Kohle- und Ölsorten ist nur bei einem ausreichenden Angebot durchführbar. Bei der Hausmüllverbrennung sind aufgrund der starken Inhomogenität der Abfälle entsprechende Schwankungen in der Rauchgaszusammensetzung vorgegeben.

Als sekundäre Maßnahmen wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um die Schadstoffe einzeln oder im Ganzen aus den Rauchgasen zu entfernen. Ziel dieser Verfahren ist es, unter möglichst geringem Material- und Energieeinsatz, die Rauchgase den gesetzlichen Normen

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

entsprechend von den Schadstoffen zu befreien. Man unterscheidet hierbei zwischen physikalischen Verfahren, bei denen der Stoff durch physikalische Trennmethode aus dem Abgas entfernt wird, und chemischen Prozessen, die durch eine chemische Reaktion den Stoff in eine unschädliche Verbindung überführen. Die physikalischen Verfahren beseitigen den Schadstoff nicht direkt, der Stoff muss im Allgemeinen noch nachträglich chemisch umgesetzt werden. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie in der Regel regenerativ arbeiten. Die benötigten Hilfsstoffe können zumeist eine große Anzahl von Zyklen durchlaufen, bis sie ersetzt werden müssen.

Die Anforderungen an ein modernes Rauchgasreinigungsverfahren lauten: maximale Schadstoffreduktion bei einem vertretbaren Energie- und Materialeinsatz. Das mit diesen Vorgaben entwickelte Bergbauforschung-Uhde-Verfahren hatte zum Ziel, eine Rauchgasreinigung basierend auf Adsorptionskatalyse derart zu gestalten, dass durch die Gasreinigung keine zusätzlichen festen, flüssigen oder gasförmigen Abfälle anfallen. Der Schadstoff Schwefeldioxid ist als Wertstoff zur Produktion von Schwefelsäure einsetzbar. Aufgrund der in Kapitel 2 näher erläuterten Schwierigkeiten ist das Verfahren in der Praxis nur dann anwendbar, wenn kein Chlorwasserstoff zugegen ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aufbauend auf dem BF-Uhde-Verfahren, ein trockenes, auf Adsorption basierendes Verfahren zur Rauchgasreinigung zu entwickeln. Neben den Messungen zur Adsorption der Schadstoffe, soll auch der Aspekt der thermischen Regeneration des Adsorbens näher untersucht werden, um Aussagen über den Energiebedarf des Verfahrens sowie die Möglichkeit zur Verwertung der adsorbierten Stoffe treffen zu können.

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

2.1 Entstehung, Zusammensetzung und Wirkung von Rauchgasen

Rauchgase entstehen in den entwickelten Industriestaaten im Wesentlichen bei der Verbrennung fossiler Energieträger (Braun- und Steinkohle, Öl, Erdgas) sowie in Müllverbrennungsanlagen (MVA). Neben konstanten Mengen an Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf enthalten sie schwankende Mengen Kohlenmonoxid, Stickoxide, Schwefeldioxid und Halogenwasserstoffe (Vgl. Tabelle 2.1).

Kohlendioxid ist aus toxikologischer Sicht unbedenklich. Die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre hat seit der Industrialisierung stark zugenommen, ist aber noch weit von einer gesundheitsgefährdenden Wirkung entfernt. Durch seine Wirkung als Treibhausgas ist Kohlendioxid im letzten Jahrzehnt als Luftschadstoff anerkannt, der indirekt über die Erwärmung der Atmosphäre den menschlichen Lebensraum schädigt. Durch das auf den Weltklimakonferenzen verabschiedete Klimaschutzabkommen soll die CO_2 -Emission reduziert werden, im Wesentlichen durch eine effizientere Energieausbeute (z.B. Kraft-Wärmekopplung bei Kraftwerken) und die Einführung energiesparender Systeme.

Das giftige Kohlenmonoxid entsteht bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe. Durch eine Optimierung der Brenntemperatur und zusätzliche Sauerstoffzufuhr kann

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

sein Anteil gesenkt werden, wobei allerdings die Stickoxid-Konzentration erhöht wird. Je nach Brennstoff muss eine Minimierung der Kohlenmonoxid- sowie der Stickoxid-Bildung erreicht werden.

Stickoxide bilden sich zum einen durch die Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen in den Brennstoffen sowie durch die Oxidation von Luftstickstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil und der Temperatur [SCH-85]. Sie wirken toxisch und schädigen die Bronchien [ROM-95]. In der Atmosphäre bildet sich aus den Stickoxiden mit Sauerstoff und Wasserdampf Salpetersäure, die als Bestandteil des Sauren Regens die Pflanzenwelt schädigt.

	Steinkohle	Braunkohle	Hausmüll
Rauchgasvolumen [m ³ /t]	900–1400	1400–2000	3000–6400
N ₂ [Vol.-%]	70–80	60–78	70
H ₂ O [Vol.-%]	3–8	3–24	13
O ₂ [Vol.-%]	4–7	4–7	10
CO ₂ [Vol.-%]	11–15	11–15	6
CO [mg/m ³]	300–680	300–680	k.A.
NO _x [mg/m ³]	200–1600	100–500	250
SO ₂ [mg/m ³]	350–1700	100–2700	200–800
HCl [mg/m ³]	30–200	12–60	900–1200

Tabelle 2.1: Rauchgasvolumina und Schadstoffkonzentrationen

Die im Brennstoff enthaltenen Schwefelverbindungen oxidieren bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid. Die SO₂-Konzentrationen schwanken sehr stark mit der Herkunft und der Art des verwendeten Brennstoffs. Erdgas und auch Erdöl können durch eine katalytische Vorreinigung entschwefelt werden [PEZ-00], wodurch ein schwefelarmes Rauchgas entsteht. Braun- und Steinkohlen hingegen enthalten, je nach Abbaugbiet, z.T. sehr hohe Schwefelanteile und führen somit zu hohen SO₂-Konzentrationen.

Die schädigende Wirkung erfolgt sowohl direkt durch Schwefeldioxid als auch nach che-

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

mischer Umwandlung in der Atmosphäre. Bei direkter Einwirkung auf Pflanzen verursacht SO_2 das Absterben von Gewebepartien durch Abbau von Chlorophyll, wodurch der Photosyntheseprozess gehindert wird. Unter UV-Einwirkung bildet sich mit Sauerstoff und Wasserdampf Schwefelsäure. Da dieser Prozess sehr langsam und in oberen Luftschichten vor sich geht, wird der Schadstoff hierbei über sehr weite Strecken transportiert, bevor die Umweltschäden einsetzen. Die schädigende Wirkung auf die Biosphäre geschieht durch den Sauren Regen, bei dem der pH-Wert des Regenwassers im Wesentlichen durch die Schwefelsäure abgesenkt wird. Die Übersäuerung äußert sich durch einen negativen Einfluss auf das Pflanzenwachstum. Besonders Nadelwälder haben sich als sehr empfindlich gegenüber Saurem Regen erwiesen. Des Weiteren werden Bauwerke durch die Säure stark angegriffen. Die Verwitterungsgeschwindigkeit von Fassaden nimmt seit der Industrialisierung stark zu. Dies führt zu teuren und aufwendigen Restaurationsarbeiten.

Die Halogenwasserstoffe, im Wesentlichen Chlorwasserstoff, entstehen durch Halogenverbindungen in der Brennkammer. Ihre Konzentrationen im Abgas sind daher - je nach Brennstoff - stark schwankend. Der Halogenanteil in den Rauchgasen fossiler Braun- und Steinkohlefeuerungen ist hierbei um den Faktor 20 geringer als der Schwefeldioxidanteil. In Müllverbrennungsanlagen ist der Chlorwasserstoffanteil deutlich höher, und liegt im Mittel 30% über der Schwefeldioxidmenge. Chlorwasserstoff ist im Gegensatz zu Schwefeldioxid ein reiner Primärschadstoff, der nicht erst durch chemische Umwandlungen in der Atmosphäre zum Schadstoff wird. Chlorwasserstoff bildet mit Wasserdampf Salzsäurenebel, welche die Umwelt in der unmittelbaren Umgebung der Anlage schädigen [VER-86].

2.2 Gesetze und Verordnungen

Als rechtliche Grundlage zur Emmission von Schadstoffen in die Luft gilt das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) von 1974 in seiner Neufassung von 1990. Das Gesetz wird fortlaufend dem technischen Fortschritt angepasst, die letzte Änderung datiert auf den 17.03.1998 (BGBl. I, S. 502). Es bildet die Grundlage für ein umfassendes bundeseinheitliches Recht der Luftreinhal-

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

tung, Lärmbekämpfung und Anlagensicherheit. Von zentraler Bedeutung sind die Regelungen für die Einrichtung und den Betrieb umweltgefährdender Anlagen. Des weiteren finden sich in diesem Gesetz u.a. Bestimmungen über die Beschaffenheit von Anlagen und Stoffen. Die Überwachung der Luftverunreinigung wird in Großbetrieben durch die Bestellung von Immissionsschutz- und Störfallbeauftragten geregelt.

Der Begriff der Immission wird hierbei umfassend definiert: „Unter Immissionen versteht man die Einwirkung von Luftverunreinigungen, Geräuschen, Licht, Strahlen, Wärme, Erschütterungen oder ähnlichen Erscheinungen, die von einer Anlage oder von Produkten auf ein Gebiet oder auf einen Punkt eines Gebietes ausgehen. Im Gegensatz hierzu steht die Emission, die die von einer oder mehreren Quellen abgegebenen Wirkungen bezeichnet.“

Für die Verursacher der Immissionen werden durch Verordnungen und Verwaltungsvorschriften Emissionsgrenzwerte bestimmt (TA Luft). Die Grenzwerte sind nach Art und Größe der Anlage gestaffelt. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Daten sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Aufgrund der z. T. sehr starken Inhomogenität fester Brennstoffe wird bei Müllverbrennungsanlagen (MVA) noch zwischen Tagesmittelwerten und Halbstundenmittelwerten unterschieden. Die Emissionsdaten müssen kontinuierlich überwacht und aufgezeichnet werden.

	Leitwert	Grenzwert
Staub [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	135	135
CO [mg/m^3]	-	10
NO _x [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	50	160
SO ₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	50	250
HCl [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	-	100

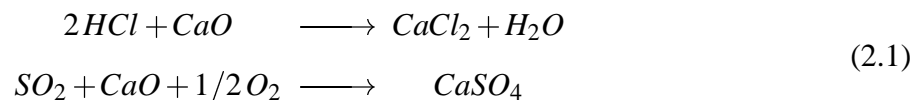
Tabelle 2.2: Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen nach EU-Richtlinie 85/203/EU (Leitwerte) bzw. BImSchV (Grenzwerte)

2.3 Rauchgasreinigungsprozesse

Zur Entfernung saurer Schadstoffe aus Rauchgasen stehen unterschiedliche Prozesse zur Verfügung. Von jedem gibt es eine Vielzahl von Varianten, die zum Teil auf ein spezielles Problem zugeschnitten sind.

2.3.1 Nassverfahren

In deutschen Kohlekraftwerken dominieren die sogenannten *Nassverfahren*. Hierbei werden die Rauchgase durch eine (Erd-)Alkali-Suspension oder Aufschlämmung geleitet, die Schadstoffe werden hierbei möglichst selektiv ausgewaschen. Als geeignetes Reagenz haben sich Calciumoxid-Suspensionen durchgesetzt, sie reagieren mit Chlorwasserstoff zu Calciumchlorid sowie mit Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Calciumsulfat:



Bei dem in Abbildung 2.1 dargestellten Lurgi-Kalkstein-Verfahren wird das Rauchgas zunächst durch einen Wärmetauscher abgekühlt und anschliessend in den Absorber geleitet. Dieser wird kontinuierlich mit Absorbtionsmittel und Luftsauerstoff gespeist, wobei ein aufwendiges Pumpen-Düsen-System für eine gleichmäßige Suspension sorgt. Durch das Passieren des Absorbers sinkt die Temperatur des Rauchgases unter den Taupunkt, wodurch seine korrosive Wirkung auf Armaturen und Rohrleitungen verstärkt wird. Hinzu kommt eine Verringerung des thermischen Auftriebs, der für einen ausreichenden Kamineffekt nötig ist. Daher muss das gereinigte Rauchgas nach Verlassen des Absorbers durch den Wärmetauscher aufgeheizt werden.

Die gebildeten Calciumsalze liegen nun als Suspension vor. Die Entwässerung erfolgt zweistufig durch einen Hydrozyklon und einen nachgeschalteten Vakuumbandfilter. Der anfallende Gips wird in einem Silo gelagert. Die Aufarbeitung des Abwassers mit neuem Kalk ermöglicht einen im Verhältnis zur Gesamtanlage geringen Abwasserstrom.

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

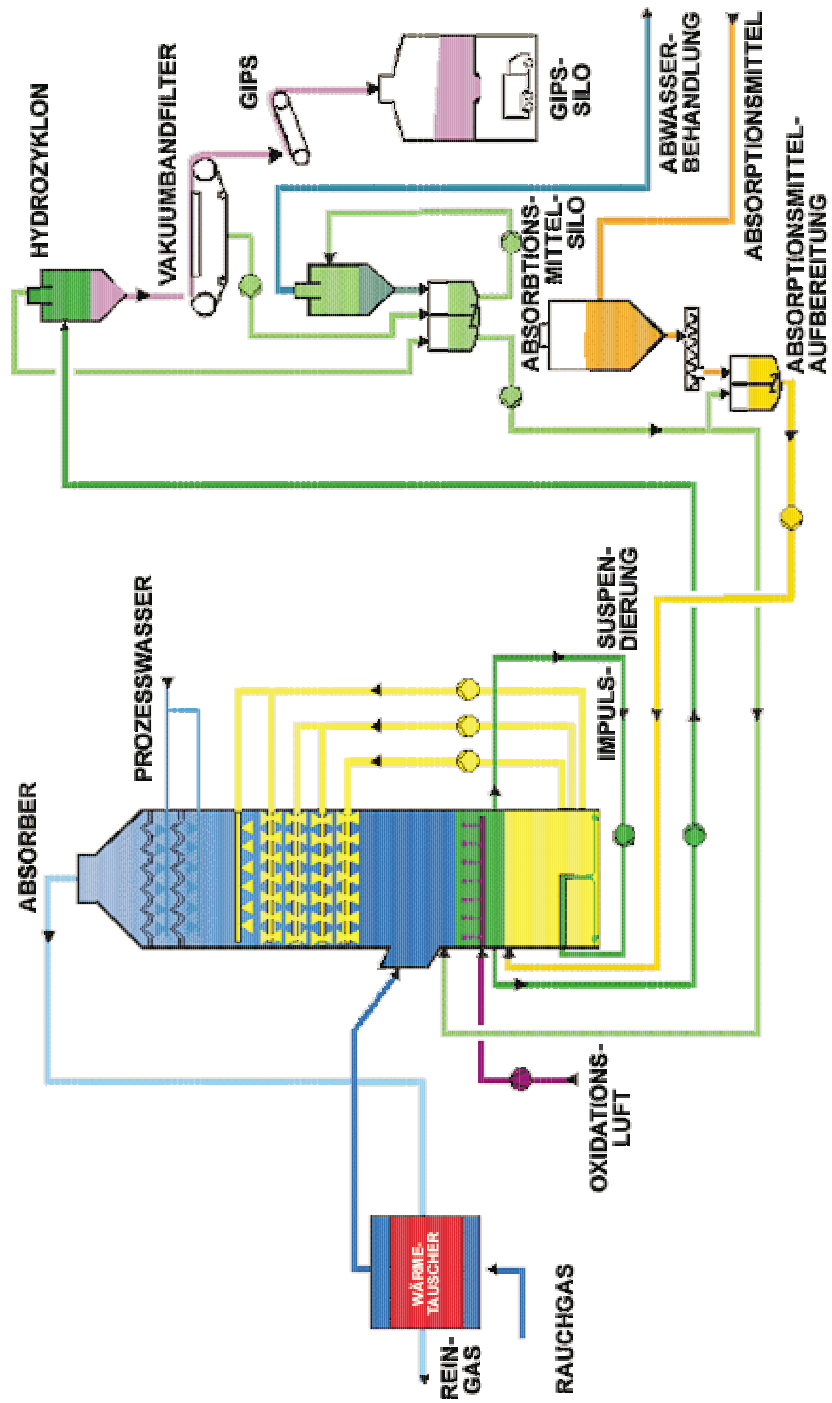


Abbildung 2.1: Lurgi-Kalksteinverfahren, mit freundlicher Genehmigung der *Lurgi Lentjes Bischoff GmbH*

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

Die im Rauchgas enthaltenen Stickoxide passieren aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit die Reinigungsstufe. Sie werden zumeist separat durch einen nachgeschalteten Reaktor katalytisch reduziert. Als Katalysator hat sich hierbei Aktivkoks bewährt, der zugleich eventuell vorhandene Dioxine, Furane und Schwermetalle aus dem Rauchgas entfernt.

Neben einer möglichst effizienten Rauchgasreinigung war ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Entwicklung der Nassverfahren die Möglichkeit, den anfallenden Gips als Wertstoff zu vermarkten. Mit einer immer stärkeren Verbreitung der Kalk-Verfahren stieg zwangsläufig auch die produzierte Gipsmenge, die schließlich die Nachfrage überstieg [PIR-92]. Durch neue REA-Gips Produktion in Polen und der Tschechischen Republik wird das Überangebot noch verstärkt [JAB-97].

2.3.2 Trockenverfahren

Die trockenen Rauchgasreinigungsverfahren basieren auf der Entfernung der Schadstoffe durch Feststoffe, zum einen durch das direkte Zuschlagen von Additiven zum Brennstoff, zum anderen durch adsorptive Prozesse. Bei dem erstgenannten Prozess werden zumeist basische Calciumverbindungen in die Brennkammer dosiert. Die Produkte werden zusammen mit den Rückständen des Brennstoffes entsorgt (Wickert-Verfahren) [HOC-69]. Ein großer Vorteil ist seine einfache Anwendung auf bestehende Anlagen, da nur geringe Umbaumaßnahmen erforderlich sind. Vom umweltpolitischen Standpunkt aus ist dieser Prozess nur eine Zwischenlösung, da der entstehende Feststoff nicht zu verwerten ist und entsorgt werden muss.

Das auf der UNO Konferenz „Umwelt und Entwicklung“ in Rio de Janeiro (1992) ins Leben gerufene Programm *Agenda 21* fordert zur Entwicklung und Umsetzung nachhaltiger Produktions- und Entsorgungsverfahren auf. Dies führt zu Prozessen mit möglichst geringen Rohstoff- und Energieverbrauch, und der Ausnutzung möglicher Kreislaufsysteme.

Die Überlegungen zur Entwicklung eines alternativen, regenerativen Rauchgasreinigungsprozesses begannen allerdings bereits gegen Ende der 60er Jahre. Aktivkoks, der schon sehr lange zur adsorptiven Reinigung von organisch belasteten Abgasen dient, besitzt neben seiner

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

Kapazität als Adsorbens für unpolare Stoffe auch katalytische Eigenschaften. Die Bergbau-Forschung GmbH in Essen untersuchte die grundlegenden Eigenschaften des Kokes zur sorptionskatalytischen Abscheidung von Schwefeldioxid [JÜN-70], für den Vertrieb sorgte die Firma UHDE aus Dortmund (jetzige Krupp-Uhde GmbH), das Verfahren wurde als BF-Uhde-Verfahren bekannt.

Das BF-Uhde-Verfahren:

Das Verfahren wurde als zweistufiger Reinigungsprozess entwickelt, wobei in der ersten Stufe Schwefeldioxid (inklusive vorhandenem Schwefeltrioxid/Schwefelsäure) durch Sorptionskatalyse auf Aktivkoks abgeschieden wird (DeSOX), vgl. Abbildung 2.2. Die Stickoxide sind nur schwer adsorbierbar und werden in der folgenden DeNOX-Stufe durch Hinzudosierung von Ammoniak zu Stickstoff und Wasserdampf umgesetzt. Als Katalysator für diese Reaktion dient ebenfalls Aktivkoks. Der Reaktor ist als querangeströmter Wanderbettreaktor ausgelegt, wodurch eine kontinuierliche Prozessführung ermöglicht wird. Am Adsorberboden wird der beladene Koks abgezogen und zur Regenerationseinheit abtransportiert. Die Regeneration erfolgt durch Ausheizen im Stickstoffstrom, wobei ein SO_2 -Reichgas erhalten wird, das zur Produktion von Schwefel oder Schwefelsäure nutzbar ist. Der Aktivkoks wird durch die mechanische und chemische Beanspruchung (Abbrand) belastet. Mit zunehmender Zyklenzahl zerfallen die Pellets, daher werden durch ein Sieb zu kleine Körner abgetrennt und eine entsprechende Menge Frischkoks hinzudosiert. Der aufbereitete Koks wird im Kopf des DeNOX-Reaktors eingefüllt und durchwandert erneut beide Prozessstufen.

Die Vorteile des Verfahrens gegenüber den besprochenen Nassverfahren liegen in der Vermeidung von festen und flüssigen Abfällen, womit es den Anforderungen der *Agenda 21* genügt. Da die Rauchgase nicht wie bei den Nassverfahren unter den Taupunkt abgekühlt werden, wird Energie zum nachfolgenden Aufheizen gespart. Ein weiterer Pluspunkt ist die geringere Kohlendioxid-Emission gegenüber den Nassverfahren, da dort für jedes kg Schwefeldioxid, das umgesetzt wird, 0,7 kg Kohlendioxid aus dem Kalk in die Atmosphäre gelangen.

In seiner Planung wurde das BF-Uhde-Verfahren zunächst für den Einsatz in Stein- und

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

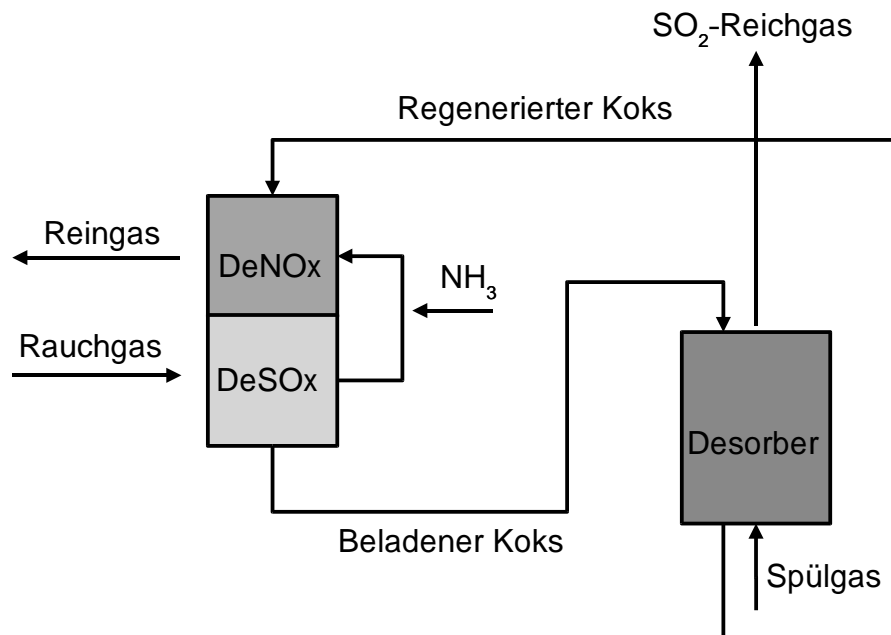


Abbildung 2.2: Der BF-Uhde-Prozess im Blockschema

Braunkohlefeuerungsanlagen vorgesehen. Beide Brennstoffe enthalten in schwankender Konzentration Chlorverbindungen, welche, wie bereits besprochen, im Rauchgas als Chlorwasserstoff auftreten. Da Chlorwasserstoff sich gut auf Aktivkoks adsorbieren lässt, wurde diesem Sachverhalt wenig Beachtung geschenkt. Im Einsatz unter technischen Bedingungen zeigte sich, dass der adsorbierte Chlorwasserstoff durch die sich bildende Schwefelsäure verdrängt wird und mit der Zeit durchbricht. Er gelangt somit in die DeNOX–Stufe, und bildet zusammen mit dem hinzudosiertem Ammoniak festes Ammoniumchlorid. Dieses verstopft die Aktivkoksschüttung und verhindert somit die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff.

Das BF-Uhde-Verfahren kann daher nur eingesetzt werden, wenn

- chlorfreie Brennstoffe genutzt werden,
- Chlorwasserstoff zuvor abgetrennt wird, oder

2 Verfahren zur Rauchgasreinigung

- ein Weg gefunden wird, den Chlorwasserstoffdurchbruch zu verhindern.

Die erste Möglichkeit reduziert eine Anwendung des Verfahrens auf wenige Anlagen, eine Nutzung für Müllverbrennungsanlagen ist von vornherein ausgeschlossen. Der Einbau einer vorgeschalteten Stufe zur Abscheidung von Chlorwasserstoff erhöht die Investitionskosten für das Verfahren, da neben dem Adsorber auch ein eigenes Wiederaufarbeitungssystem eingefügt werden muss. Eine wünschenswerte Lösung besteht in der simultanen Abscheidung der Schadstoffe Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff, verbunden mit der Möglichkeit, beide Stoffe als Wertstoffe in den Stoffkreislauf zurückzuführen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine Modifikation des BF–Uhde–Verfahrens dergestalt, dass simultan Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff aus Rauchgasen entfernt werden kann. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Regeneration des Adsorbens und der Realisierbarkeit der Gewinnung beider Stoffe als Rohstoff.

3 Theoretischer Teil

3.1 Adsorption

Adsorption bezeichnet die Bindung von Molekülen aus einer fluiden Phase, dem *Adsorptiv* an einer festen Phasengrenzfläche, dem *Adsorbens*. Die Rückreaktion, der Übergang der adsorbierten Moleküle (dem *Adsorbat*), von der festen auf die fluide Phase wird *Desorption* genannt. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen Ad- und Desorption ist abhängig von der Temperatur, dem Druck, der chemischen Struktur des Adsorptivs und des Adsorbens. Bei gleichen thermodynamischen Bedingungen kann, bedingt durch die unterschiedliche Gleichgewichtslage, aus einem Gasgemisch eine Stoffgruppe selektiv abgetrennt werden.

Da bei beiden Prozessen Energie umgesetzt wird, zählen Sorptionprozesse zu den thermischen Trennverfahren. Die Adsorption ist hierbei exotherm; sie entspricht einer Kondensation des Moleküls auf der Oberfläche des Adsorbens, wobei die freiwerdende Wärme abgeführt werden muss. Die Desorption ist vergleichbar mit einer Verdampfung; die hierfür notwendige Energie muss von außen zugeführt werden, der Prozess ist endotherm.

Bei Adsorptionsvorgängen wird zwischen physikalischer und chemischer Sorption unterschieden. Bei der Physisorption basiert die Haftung der Moleküle an der Oberfläche auf Van der Waals-Wechselwirkungen. Die freiwerdenden Energien liegen im Bereich von Kondensationsenthalpien zwischen 20 und 80 kJ/mol [MOO-90]. Die chemische Struktur des Adsorbats bleibt hierbei erhalten, da der Energieumsatz zu gering ist, um Bindungen zu brechen. Auf-

3 Theoretischer Teil

grund dessen ist die Physisorption leicht reversibel, bei einer entsprechenden Energiezufuhr desorbiert das Sorbat und tritt in die fluide Phase über.

Im Falle der Chemisorption findet eine chemische Reaktion zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens statt, wobei oftmals Bindungen im sorbierenden Molekül aufgebrochen und zu freien Valenzen an der Oberfläche neugeknüpft werden. Die hierbei freiwerdenden Energien liegen im Bereich chemischer Reaktionen zwischen 200 und 400 kJ/mol. Die Chemisorption hat eine zentrale Bedeutung bei der Entwicklung heterogener Katalysatoren, da hierbei reaktionsfähige Moleküle in eine reaktive Form gebracht werden können. Aufgrund der Neuknüpfung chemischer Bindungen verläuft die Chemisorption nicht immer reversibel, bei der Desorption können die Atome, in Abhängigkeit von der Struktur des Adsorbats, neu miteinander verknüpft werden. Dieser Vorgang wird u. A. beim Cracken und Reformieren von Kohlenwasserstoffen genutzt [ATK-90].

3.2 Anforderungen an das Adsorbens

Für den technischen Einsatz eines Adsorbens sind mehrere Kriterien entscheidend:

Zunächst muss das Adsorbens für die zu leistende Trennaufgabe geeignet sein, d. h. seine Selektivität gegenüber der zu entfernenden Komponente sollte möglichst hoch sein.

Bei rein physikalischer Adsorption auf glatten Oberflächen werden Komponenten mit niedrigem Dampfdruck stärker adsorbiert als diejenigen mit höherem Dampfdruck. Bei porösen Adsorbentien kann zusätzlich die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der Gas-komponenten zu einer selektiven Beladung mit einer Komponente führen. Liegt der Porendurchmesser im Bereich von Moleküldurchmessern, so kann aufgrund der sterischen Hinderung ein Trenneffekt erzielt werden, das Adsorbens fungiert dann als Molekularsieb. Für auf Chemisorption basierende Prozesse ist die chemische Struktur der Oberfläche entscheidend. Durch Fehlstellen oder freie Valenzen bieten sich Ankerplätze an, an denen eine chemische Reaktion mit Molekülen aus der Gasphase stattfinden kann. Durch gezielte Synthese bzw. der Dotierung inerte Materialien können geeignete Sorbentien gewonnen werden.

3 Theoretischer Teil

Für eine möglichst gute Trennleistung pro Volumeneinheit ist eine möglichst große Grenzfläche von Vorteil, die durch eine poröse Struktur des Adsorbens erreicht wird. Als Vergleichseinheit hat sich die innere Oberfläche etabliert, die von einigen m^2/g bis weit über $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ Adsorbens betragen kann. Der größte Teil dieser Oberfläche wird durch die Wände von Mikroporen gebildet. Damit diese auch für das Zielmolekül zugänglich sind, ist weiterhin ein Anteil Makroporen wünschenswert, die einen schnellen Stofftransport in das Innere des Adsorbens ermöglichen.

Neben den Adsorptionseigenschaften des Adsorbens ist auch seine Regenerationsfähigkeit von Interesse. Bei physisorbierten Stoffen wird die Regeneration durch Temperaturerhöhung, Druckerniedrigung oder Spülen mit Inertgas durchgeführt. Chemisorbierte Spezies lassen sich zumeist nur thermisch regenerieren. Im Idealfall soll sich das Adsorbens bei der Regeneration nicht verändern, um für eine Wiederverwertung zur Verfügung zu stehen. Falls das Adsorbens zwischen Ad- und Desorber transportiert wird, ist auch die mechanische Härte und die Abriebfestigkeit von Bedeutung.

Für den Einsatz im technischen Maßstab ist weiterhin ein günstiger Preis und eine hohe Verfügbarkeit wünschenswert. Je nach Anwendungsgebiet muss das Adsorbens zudem noch gegen saure Dämpfe, Korrosion und Temperaturschwankungen beständig sein.

3.3 Charakterisierung von Adsorbentien

Die gebräuchlichen Adsorbentien lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis, hierzu zählen Aktivkohlen und Aktivkokse. Sie eignen sich aufgrund ihres hydrophoben Charakters zur selektiven Adsorption unpolarer Komponenten aus Abgasen.
- Mineralische Adsorbentien wie Aktivtonerde (Aluminiumoxid) oder Silicagel und Zeolithe. Sie haben hydrophile Eigenschaften und sind insbesondere zur Adsorption polarer Stoffe und zur Trocknung geeignet.

3 Theoretischer Teil

Für bestimmte Trennaufgaben werden beide Klassen oftmals durch Zusatzstoffe modifiziert. Teilweise dienen sie auch als Trägermaterial für reaktive oder katalytisch aktive Substanzen.

Neben der chemischen Beschaffenheit der Adsorbentien spielen auch ihre geometrischen Eigenschaften eine große Rolle, insbesondere die innere Oberfläche und die Porenstruktur. Beide Größen werden zum Vergleich chemisch gleichwertiger poröser Materialien herangezogen, um eine Bewertung und Klassifizierung zu ermöglichen. Die Porenstruktur wird durch die Porenradienverteilung des Materials wiedergegeben. Hierbei wird das gemessene Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porenradius aufgezeichnet. Die Porenradienverteilung gibt Aufschluss darüber, welcher Anteil des Porenvolumens einem bestimmten Porenradius zugeordnet werden kann. Somit ist abschätzbar, ob die Adsorption der Zielmoleküle ohne räumliche Einschränkungen möglich ist.

Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit poröser Materialien sind die Porengrößen nach einer IUPAC-Empfehlung in vier Klassen eingeteilt: Makro-, Meso-, Mikro- und Submikroporen [PUR-85], vgl. Tabelle 3.1.

Bezeichnung	Porenradius
Submikroporen	< 0,5 nm
Mikroporen	0,5 – 2,0 nm
Mesoporen	2– 50 nm
Makroporen	> 50 nm

Tabelle 3.1: Porenklassen

3.4 Sorptionsisothermen

Informationen wie die Porenstruktur und die innere Oberfläche von Adsorbentien sind indirekt über die Auswertung von Sorptionsisothermen zugänglich. Hierbei wird bei konstanter Tem-

3 Theoretischer Teil

peratur die adsorbierte Menge inerter Gase (Helium, Stickstoff, Kohlendioxid) in Abhängigkeit von ihrem Partialdruck gemessen. Die Auftragung des adsorbierten Gasvolumens gegen den Partialdruck liefert eine Kurve, deren Form Rückschlüsse auf die Struktur des Adsorbens zulässt. Nach IUPAC wird zwischen sechs verschiedenen Typen von Sorptionsisothermen unterschieden, die durch die Struktur und die chemische Natur des Adsorbens bestimmt sind (Abbildung 3.1). Anhand der Isothermenform muss über die Methode der Auswertung entschieden werden, da die unterschiedlichen Modelle jeweils nur einen Isothermentyp korrekt wiedergeben.

3 Theoretischer Teil

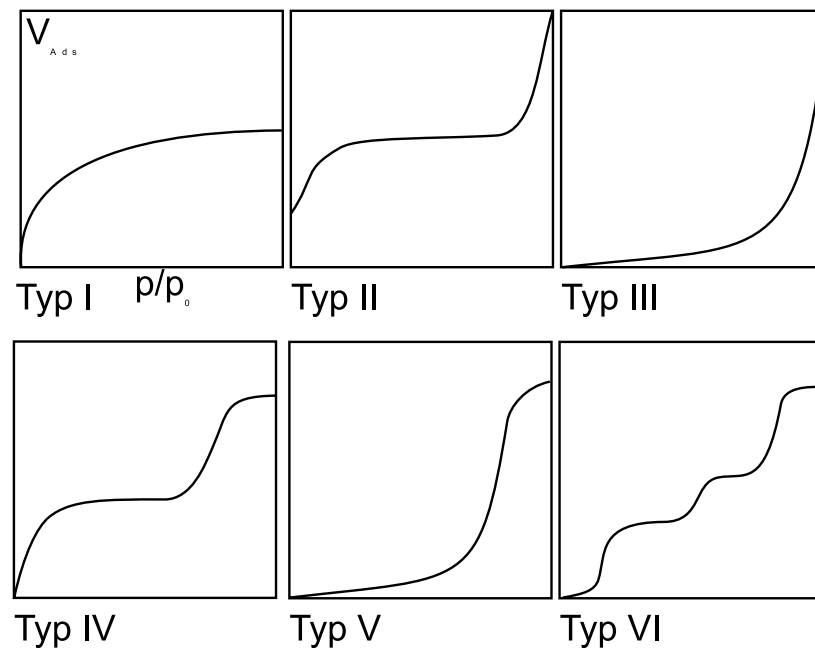


Abbildung 3.1: Isothermentypen nach IUPAC

- Typ I: Rein mikroporöses System ohne Mehrschichten-Adsorption
- Typ II: Unporöses oder rein makroporöses Adsorbens mit Mehrschichten-Adsorption
- Typ III: Unporöses System mit minimalen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen
- Typ IV: Adsorbens mit unterschiedlichen Porenradien
- Typ V: Mesoporöses System mit geringen Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen
- Typ VI: Schrittweise Mehrschichten-Adsorption

Technisch eingesetzte Systeme sind zumeist vom Typ IV oder Typ I. Der in der Arbeit verwendete Aktivkoks bildet mit Stickstoff Isothermen vom Typ IV.

3.5 Aktivkoks als Adsorbens

3.5.1 Aktivkohle und Aktivkoks

Aktivkohle wird aus kohlenstoffhaltigem Material, zumeist aus pflanzlichen Abfallstoffen, hergestellt. Als Rohstoffe dienen Holzreste, Sägespäne, Nußschalen, aber auch Torf, Braun- und Steinkohlen [KAS-88a]. Zur ihrer Herstellung kommen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz [VOH-79], die chemische- sowie die Gasaktivierung.

Bei der chemischen Aktivierung wird das (pflanzliche) Ausgangsmaterial mittels hygroskopischer Chemikalien (Phosphorsäure, Zink-, Magnesium- oder Calciumchlorid) getränkt und durch Erhitzen dehydratisiert. Nach Extraktion der Salzlösung verbleibt das Kohlenstoffgerüst des Rohstoffs, aus dem durch Formung und Trocknung eine poröse Kohle erhalten wird.

Der erste Schritt der Gasaktivierung besteht aus einer Pyrolyse des Rohstoffes zur Verkokung. Nach einer Anoxidation mit Luft erfolgt die Formgebung, wobei hier Bindemittel zugeschlagen werden. Durch erneutes Erhitzen unter Schutzgas entweichen flüchtige Bestandteile. Hierbei entsteht Aktivkoks, der mit einer inneren Oberfläche von 40–600 m²/g als Adsorbens eingesetzt werden kann. Beim Erhitzen des Kokes unter Wasserdampf- oder Kohlenmonoxid-Atmosphäre vergast ein Teil des Kohlenstoffgerüsts. Es entsteht Aktivkohle, deren Oberfläche gegenüber dem Koks noch einmal deutlich auf 400–2000 m²/g zunimmt.

3.5.2 Struktur und Chemie von Aktivkoks

Die Struktur der Aktivkokse und Kohlen entspricht einer ungeordneten, im Raum verteilten Ansammlung mikrokristalliner Graphitschichten, die über z.T. gesättigte Brückenatome miteinander verbunden sind [HEI-68]. Die Ausdehnung der einzelnen Graphitpakete liegt bei wenigen nm, wobei maximal drei bis vier Schichten geordnet übereinander liegen und somit eine Stärke von 1,0–1,3 nm erreichen [TSC-63]. Im Graphit beträgt der Abstand zwischen den einzelnen Schichten 142,1 pm, während er in ungeordneten, schlecht kristallisiertem Ruß be-

3 Theoretischer Teil

reits 335–344 pm beträgt [HOL-85a] und somit im Größenbereich von Submikroporen liegt. Die einzelnen Schichtpakete bilden, bedingt durch ihre regellos verschobene und verdrehte Anordnung, Hohlräume, die die mikroporöse Struktur der Aktivkohlenstoffe bilden. Durch den Anteil gesättigter Atome sowie die vorhandenen Heteroatome, sind die Kohlen an einer Umwandlung in Graphit sterisch gehindert. Erst bei sehr hohen Temperaturen ($>2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) brechen die Bindungen auf, und es bilden sich künstliche Graphitkristalle.

Aktivkohlen bestehen überwiegend aus Kohlenstoff. Bedingt durch den Rohstoff und in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren können jedoch auch Spuren von Metallen (Eisen, Zink, Mangan, Magnesium, Calcium) sowie Heteroatome (Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff) enthalten sein. Eine wichtige Nebenkomponekte ist der Sauerstoff, da dieser die Eigenschaften des Koks stark beeinflusst.

Das Kohlenstoffgerüst ist aus gesättigten und ungesättigten aliphatischen sowie aus aromatischen Elementen [BOE-70], [BOE-94], [KIN-88] aufgebaut. Bereits beim Lagern an der Luft bilden sich durch Chemisorption von Luftsauerstoff an freien Valenzen Oberflächenoxide. Die gebildeten Strukturen entsprechen den aus der organischen Chemie bekannten funktionellen Gruppen, und lassen sich in drei Klassen einteilen:

1. **Saure Oxide:** Hierzu zählen Carboxylgruppen (a), phenolartige Hydroxyverbindungen(b), sowie Carbonylverbindungen(c). Befinden sich mehrere Sauerstofffunktionen in unmittelbarer Nachbarschaft, so können sich auch Lactone (d) und Säureanhydride (e) bilden.
2. **Neutrale Oxide:** Die Etherfunktionen (f) führen zu keiner Beeinflussung des pH-Werts der Kohle.
3. **Basische Oxide:** Durch die Bildung von Pyranen (g) und Pyranonen (h) werden basische Elemente auf der Oberfläche erzeugt.

Je nach Behandlung der Kohle lassen sich gezielt mehrheitlich basische oder saure Funktionen auf der Koks Oberfläche aufbringen. Unter Inertgas ausgeheizte Kohle bildet nach dem

3 Theoretischer Teil

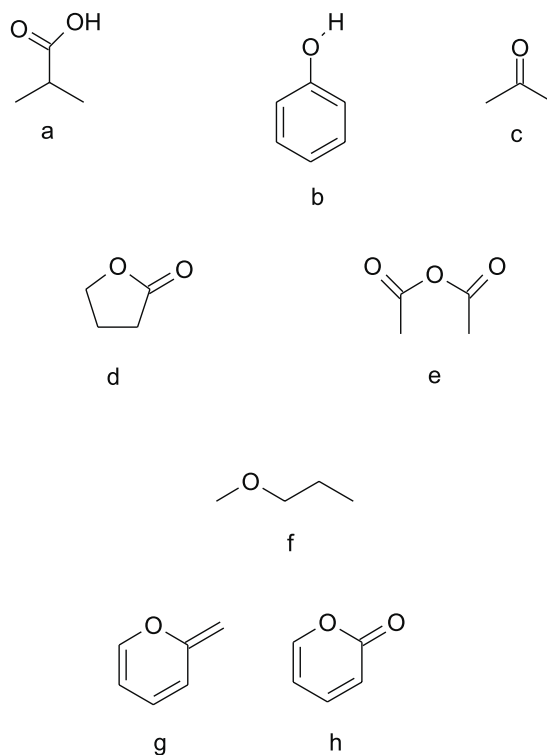


Abbildung 3.2: Strukturelemente häufiger Oberflächenoxide

Abkühlen an der Luft überwiegend basische Gruppen. Saure Oberflächenoxide werden bei der Einwirkung von Oxidationsmitteln bei höheren Temperaturen erhalten.

Durch die Bildung von Oberflächenoxiden verändern sich die Eigenschaften der Aktivkohlen. Das Einführen polarer Gruppen in die weitgehend unpolare Kohlenstoffmatrix setzt die Hydrophobie der Aktivkohle herab, das Sorbens verliert seine Selektivität gegenüber unpolaren Substanzen und nimmt zunehmend auch Wasser auf.

3.6 Sorptionskatalytische Abscheidung von Schwefeldioxid auf Aktivkoks

Die sorptionskatalytische Abscheidung von Schwefeldioxid auf Aktivkoks zur Reinigung von Rauchgasen wurde seit den 60er Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. Hierbei wurde versucht, den komplexen Mechanismus möglichst genau aufzuklären, um daraus kinetische Ansätze zur Beschreibung der Reaktion zu erhalten.

Prinzipiell handelt es sich um eine heterogen katalysierte Reaktion mit der Besonderheit, dass die Reaktionsprodukte den Katalysator nicht verlassen, sondern auf seiner Oberfläche verbleiben. Demnach verläuft die Reaktion in fünf Einzelschritten ab [LEV-64].

1. **Konvektiver Stofftransport:** Die Reaktanden werden im Gasstrom an die das Katalysatorkorn umgebende Grenzschicht transportiert.
2. **Stoffübergang:** Transport der Reaktanden durch die Grenzschicht zum Korn.
3. **Porendiffusion:** Diffusiver Stofftransport durch das Porensystem des Katalysators.
4. **Sorption:** Adsorbieren der Reaktanden an geeigneten aktiven Zentren im Katalysator.
5. **Reaktion:** Chemische Reaktion der sorbierten Spezies mit Reaktionspartnern, entweder ebenfalls sorbiert (Langmuir–Hinshelwood–Mechanismus) oder aus der Gasphase (Elay-Rideal-Mechanismus).

In der Bruttoreaktionsgleichung reagieren Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasserdampf miteinander zu Schwefelsäure:

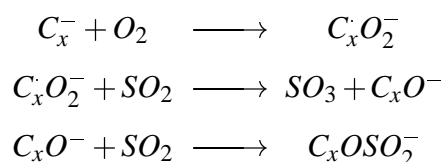


Untersuchungen zur Adsorption von Schwefeldioxid auf Aktivkoks in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff ergaben, dass die Sorptionsisotherme dem Langmuir–Gesetz weitgehend folgt (Typ I). Die erzielbare Beladung mit Schwefeldioxid erhöht sich mit der Anzahl

3 Theoretischer Teil

an Oberflächenoxiden [BEE-55]. Dies wurde auf die stärkere Polarisierung des Aktivkokses durch die funktionellen Gruppen zurückgeführt. Für die Adsorptionwärme wurden Werte zwischen 10 kJ/mol [DO-94] und 25 kJ/mol [GRA-90] bestimmt. Die Sorptionswärme hängt hierbei von dem Bedeckungsgrad sowie der Porenstruktur und der chemischen Beschaffenheit des Aktivkokses ab. Die Werte liegen im Bereich der Kondensationswärme von Schwefeldioxid (24,9 kJ/mol).

Messungen zur trockenen (wasserdampffreien) Abscheidung von Schwefeldioxid zeigten, dass bei simultaner Adsorption von Sauerstoff und Schwefeldioxid Schwefeltrioxid gebildet wird. Ein von Siedlewski vorgeschlagener Mechanismus geht von einer Katalyse durch Kohlenstoffradikale C_x^- aus [SIE-65]:



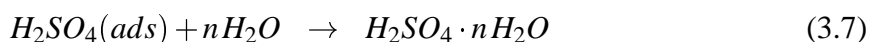
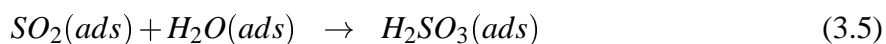
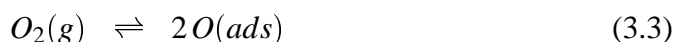
Bei diesem Mechanismus wird zunächst Sauerstoff an den reaktiven Radikalen sorbiert, die Reaktion zu Schwefeltrioxid erfolgt mit SO_2 -Molekülen aus der Gasphase. Versuche, bei denen zuerst Sauerstoff vorgelegt wurde, wiesen allerdings einen geringeren Umsatz an Schwefeldioxid auf als Messungen, bei denen beide Stoffe simultan über den Aktivkoks geleitet wurden [STA-68].

In einer Umkehrung dieser Versuche, bei einer vorangehenden Adsorption von Schwefeldioxid und anschließender Sauerstoffzugabe, fand Kostka eine langsamere Oxidation von SO_2 zu SO_3 als bei der simultanen Reaktion beider Komponenten [KOS-89]. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass sowohl Sauerstoff als auch Schwefeldioxid in adsorbierter Form vorliegen müssen, um eine Oxidation zum Schwefeltrioxid zu ermöglichen. Durch die Belegung mit Sauerstoff sind die möglichen Adsorbatplätze für eine Adsorption von Schwefeldioxid blockiert. Adsorptionsversuche der drei Komponenten Schwefeldioxid, Wasserdampf und Sauerstoff ergaben eine gegenseitige Beeinflussung der Adsorptionsisothermen.

Nach Muchlenov bildet sich zunächst aus sorbiertem Schwefeldioxid und sorbiertem Was-

3 Theoretischer Teil

ser schweflige Säure, die mit dem durch die Adsorption dissoziierten Sauerstoff zur Schwefelsäure weiterreagiert. Durch die Hydratisierung der hygroskopischen Schwefelsäure wird diese mobilisiert, von den katalytisch aktiven Zentren ausgewaschen und in das Porensystem des Sorbens eingelagert [MUC-76].



FT-IR-Experimente zur Oxidation von Schwefeldioxid auf Ruß stützen diese Annahme. Neben Schwefelsäure und Sulfationen wurden auch Sulfitonen nachgewiesen, deren Herkunft mit der Bildung schwefliger Säure als Intermediat erklärbar ist [SMI-89].

Neben der Bildung schwefliger Säure hat das Wasser einen großen Einfluss auf die gesamte Abscheideleistung des Koks. Die erzielbare Schwefelsäure-Beladung der Aktivkohle nimmt mit dem Wasserdampfanteil im Rauchgas stetig zu, bis bei einem Anteil von 14 Vol.-% ein Maximum erreicht ist [LIZ-96].

Ein weiterer Mechanismus wird von H. Richter postuliert: Basierend auf seinen Beobachtungen zur trockenen (wasserdampffreien) Sorptionskatalyse schlägt er vor, dass die Oxidation zu Schwefeltrioxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei, und dieser durch Gegenwart von Wasserdampf nur indirekt beeinflusst wird. Schwefeltrioxid tritt hierbei als Zwischenprodukt der Schwefelsäurebildung auf und wird durch einen formalkinetischen Ansatz beschrieben, der um zwei Parameter erweitert ist: Einem Vergiftungsterm Ψ_1 , der die Inhibierung der Oxidationsreaktion durch belegte katalytisch aktive Plätze beschreibt sowie den Porensättigungsgrad Ψ_2 , der das Auffüllen der Poren durch die gebildete Schwefelsäure wiedergibt [RIC-92].

$$\frac{\partial x_{SO_2}}{\partial t} = k_{r,1} \cdot x_{SO_2} \cdot \sqrt{x_{O_2}} \cdot (1 - \Psi_1) - k_{r,2} \cdot x_{SO_3} \cdot x_{H_2O} \cdot (1 - \Psi_2) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial x_{SO_3}}{\partial t} = k_{r,2} \cdot x_{SO_3} \cdot x_{H_2O} \cdot (1 - \Psi_2) \quad (3.9)$$

$$\Psi_1 = \frac{x_{SO_2}}{x_{SO_3,max}} \quad \Psi_2 = \frac{\sum_i v_i \cdot x_i}{C \cdot M_c \cdot \epsilon / \rho}$$

3.7 Abscheidung von Chlorwasserstoff

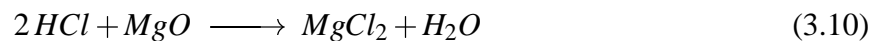
Aufgrund der stark polaren Wasserstoff–Chlor-Bindung ist reiner Aktivkoks nur bedingt zur Adsorption von Chlorwasserstoff geeignet. Die erzielbare Beladung des Adsorbens ist, verglichen mit den möglichen Schwefelsäure–Beladungen, verhältnismäßig gering. Die Anwesenheit von Wasserdampf verbessert die Adsorptionskapazität des Kokes geringfügig. Polarisierende Oberflächenoxide auf dem Aktivkoks führen ebenfalls zu einer verbesserten Leistung. Gute Resultate bezüglich der Adsorption von Chlorwasserstoff wurden durch Chemisorption an Alkali- sowie Erdalkaliverbindungen erzielt.

In einer von Balekdjan durchgeführten Studie wurde die Reaktion von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid aus der Gasphase mit festem Calciumhydroxyd, Calciumoxid sowie Calciumcarbonat untersucht [BAL-87]. Hierbei reagieren beide Gaskomponenten mit den Feststoffen, es entsteht eine Mischverbindung vom Typ $CaO_x(SO_4)_{(y)}Cl_z$. Nachteil des Systems ist der Anteil an nicht umgesetztem Calcium sowie das Auftreten großer Mengen festen Abfalls, da der Prozess nicht regenerativ arbeitet.

In den Arbeiten von Rappold wurde ein neues Verfahren zur selektiven Abscheidung von Chlorwasserstoff entwickelt [RAP-94], [RAP-98]. Grundlage hierzu bildet die Reaktion von Chlorwasserstoff mit festem Magnesiumoxid zu Magnesiumchlorid und Wasser. Als Trägermaterial für das Magnesiumoxid wurden poröse Korundträger ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) verwendet. Die Reaktion verläuft als Gleichgewichtsreaktion, wobei Magnesiumhydroxychlorid als Intermediat

3 Theoretischer Teil

auftritt [KET-64]. Die Lage des Gleichgewichts hängt neben der Temperatur zusätzlich noch von der Herstellungsweise des Magnesiumoxids ab, da hierbei eine unterschiedlich starke Hydratisierung erzielt wird [CAM-09], [RAZ-55]. Der zur Verfügung stehende Temperaturbereich ist, bedingt durch die Gleichgewichtslage, stark eingeschränkt. Die Reaktion setzt nach Ketov bei 78 °C ein [KET-64]. Da jedoch ein Auskondensieren des Wasserdampfes in Verbindung mit der sich bildenden Salzsäure zu erheblichen Korrosionsproblemen führt, muss die Reaktion deutlich oberhalb 100 °C ablaufen. Bei Temperaturen jenseits von 150 °C verschiebt sich das Gleichgewicht des Systems Magnesiumoxid-Wasserdampf-Chlorwasserstoff wieder zurück zur Bildung von Magnesiumoxid [RAS-73, RAS-76].



Die Lage des Gleichgewichts begünstigt eine Desorption und somit die Regenerierung des Adsorbens bei vergleichsweise milden Temperaturen.

4 Apparativer Teil

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der Ad- und Desorptions von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff sowie Experimente zur Bestimmung der inneren Oberfläche poröser Materialien durchgeführt. Zur Präparation des Adsorbens waren ferner ein automatischer Hammer und ein Röhrenofen im Einsatz.

4.1 Aufbau der Versuchsanlage für Ad- und Desorptionsmessungen

Die Versuche zur Ad- und Desorption wurden in einer Anlage durchgeführt, die für beide Versuchsvarianten geeignet ist. Das Fließbild der Anlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

In der Anlage wird zunächst ein synthetisches Rauchgas erzeugt, das durch den Reaktor oder über einen Bypass zur Analyseeinheit gelangt.

Zur Generierung eines Modellrauchgases werden die Komponenten Stickstoff, synthetische Luft, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid (2 Vol.-% SO_2 in Stickstoff) aus Druckgasflaschen über Massendurchflussregler in die Anlage dosiert. Der Stickstoff- sowie der Luftstrom vereinigen sich. Dieser Gesamtstrom kann zur Einstellung des erwünschten Feuchtegehaltes durch ein Übersättiger-Sättiger-System mit Wasserdampf angereichert werden. Die Temperatur des Übersättigers und des Sättigers sind unabhängig voneinander durch Thermostaten geregelt. Der erwünschte Wasserdampfgehalt wird durch die Temperatur des Sättigers einge-

4 Apparativer Teil

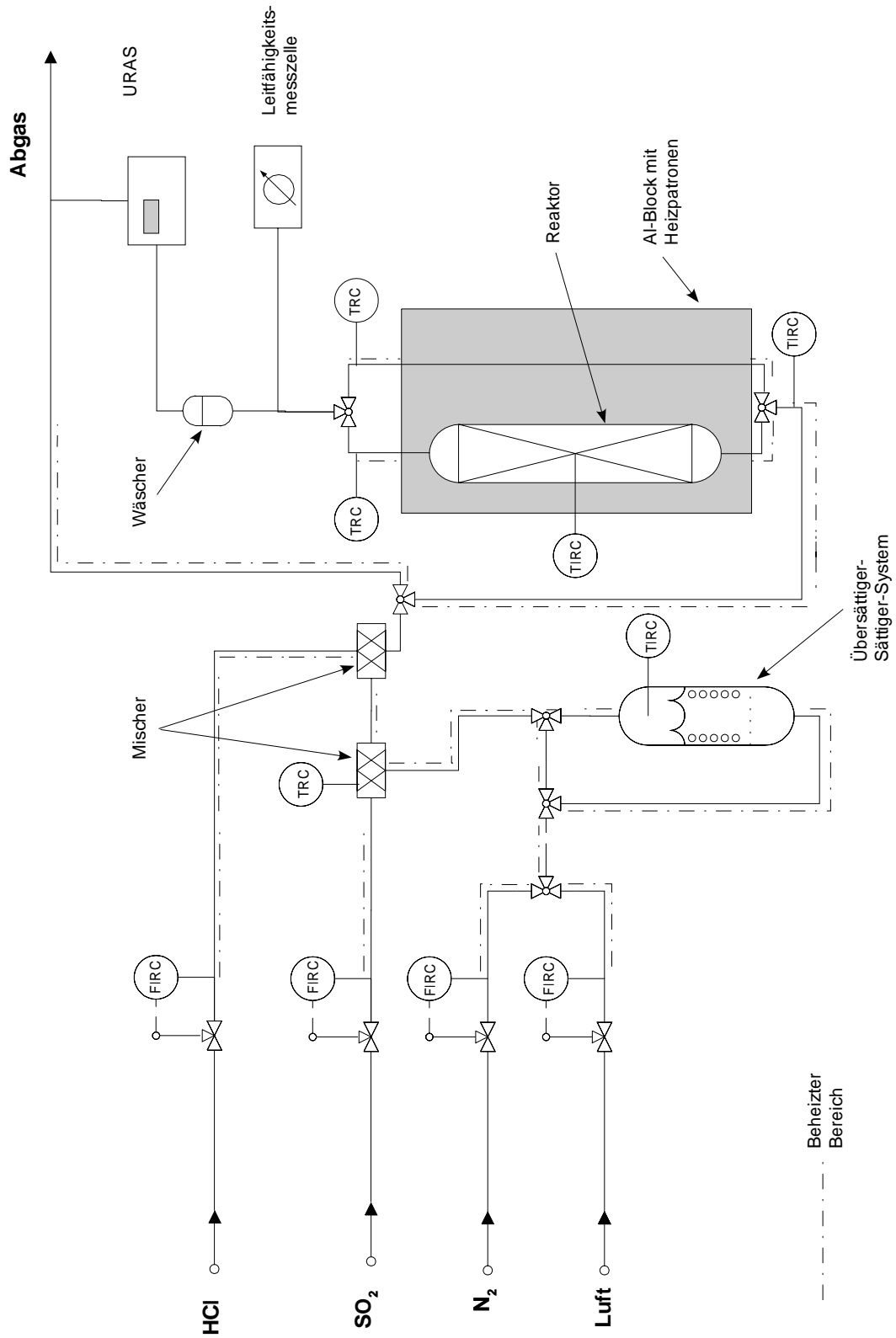


Abbildung 4.1: Versuchsanlage

4 Apparativer Teil

stellt. Dem mit Wasserdampf gesättigten Gasstrom wird in einer Mischdüse Schwefeldioxid und in einem weiteren Mischer Chlorwasserstoff zudosiert.

Das synthetische Rauchgas durchströmt eine Aufheizstrecke und kann anschließend wahlweise durch den Reaktor oder einen Bypass geleitet werden. Nach Passieren des Reaktors wird das Gas analysiert und über einen Abzug entsorgt. Die Rohrleitungen sowie die Absperrhähne der Anlage bestehen aus rostfreiem Stahl und sind durch elektrische Heizbänder beheizt, um Korrosion durch auskondensierende Salzsäure bzw. Schweflige Säure zu verhindern.

4.2 Aufbau des Reaktors

Der Reaktor ist zur isothermen Reaktionsführung in einen mittels vier elektrischen Heizpatronen beheizbaren Aluminiumblock eingebettet (Abbildung 4.2). Sein Innendurchmesser beträgt 20 mm, die maximale Schütthöhe beträgt 80 mm. In den Reaktorboden ist ein Lochblech als Auflage für die Schüttung eingelötet. Zur Temperaturkontrolle ist in den Reaktor ein Thermoelement eingearbeitet, welches 5 mm oberhalb des Lochblechs in die Schüttung hineinragt. Zum Befüllen des Reaktors bei hohen Temperaturen ist 100 mm oberhalb des Lochblechs ein Zugang in einem Winkel von 45° eingefügt, der durch eine Verschraubung verschlossen ist.

4.3 Analytik

Die kontinuierliche Analyse des Gasstroms erfolgt durch zwei getrennte Geräte. Zunächst wird mittels einer Leitfähigkeits-Messzelle die Summe der Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxid-Konzentration bestimmt. In einem Wäscher wird der Chlorwasserstoff durch verdünnte Salzsäure aus dem Gasstrom entfernt, der restliche Wasserdampf durch einen Kondensatabscheider. Das Messgas durchströmt einen URAS (UltraRot-AbsorptionsSpektrometer), der die Schwefeldioxidkonzentration misst. Durch Vergleich der Schwefeldioxidkonzentration mit der Summenkurve der Messzelle ergibt sich die Chlorwasserstoffkonzentration im Messgas.

Die Messgeräte übertragen die Daten kontinuierlich zur Aufzeichnung mittels eines A/D-

4 Apparativer Teil

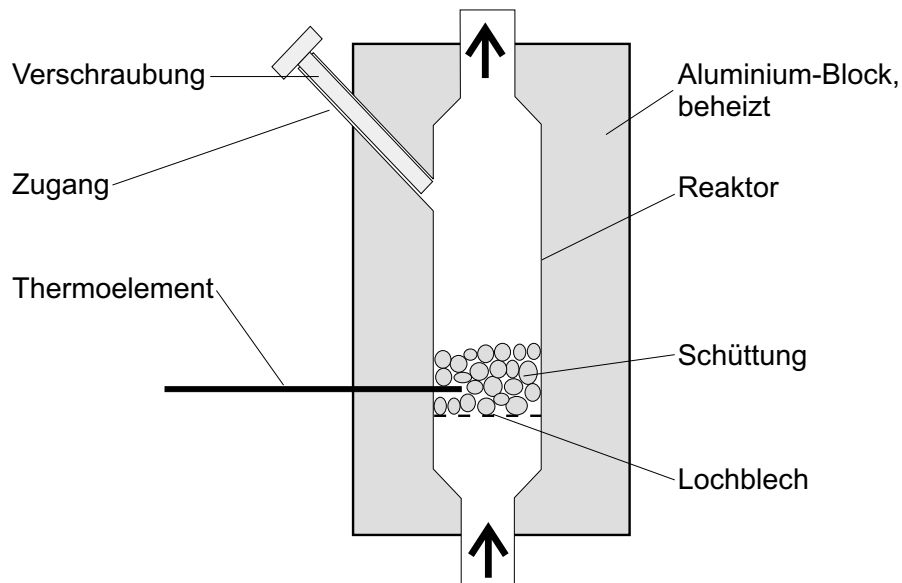


Abbildung 4.2: Reaktor

Wandlers auf einen PC. Dieser ermöglicht durch die grafische Darstellung der Messdaten die Überwachung der Versuche.

4.3.1 Funktion der Leitfähigkeitsmesszelle

Die Leitfähigkeitsmesszelle ist in eine Gasanalyse-Einheit (Wösthoff Microgas HCl Typ MA) eingebettet. Diese besteht aus einer Messgaspumpe mit Nassentnahmekopf, der Messzelle sowie einer Förderpumpe für Lösemittel. Die Messgaspumpe saugt über einen Zugang einen Teil des Messgases an. Im Nassentnahmekopf kommt es zu einem Kontakt des Messgases mit einer Absorptionslösung, die kontinuierlich von einer Pumpe gefördert wird. Hierbei lösen sich die wasserlöslichen Bestandteile Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid und gelangen in die Messzelle. Die Absorptionslösung ist mit Wasserstoffperoxid versetzt, wodurch das gelöste Schwefeldioxid während des Transports zur Messzelle zu Sulfat oxidiert wird.

Die aus dem Gasraum absorbierten Stoffmengen von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid sind proportional zu den jeweiligen Konzentrationen im Messgas. Die Leitfähigkeit der

4 Apparativer Teil

Lösung ist linear abhängig von den absorbierten Stoffmengen. Somit kann die Konzentration in der Gasphase über die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt werden. In dem verwendeten Messsbereich sind die Leitfähigkeiten der beteiligten Ionen additiv, wobei die Schwefeldioxidkonzentration im Gastrom (in mg/m^3) ein um den Faktor 1,1 stärkeres Signal gibt, als die gleiche Menge Chlorwasserstoff.

Die Messzelle ist für HCl-Konzentrationen im Bereich von 0–2500 mg/m^3 ausgelegt, die durch ein 4–20 mA-Signal weitergegeben werden.

4.3.2 URAS

Der Gehalt an Schwefeldioxid im Messgas wird durch einen Ultrarot-Absorptions-Spektrometer, kurz URAS (Hartmann und Braun URAS 10E), bestimmt. Ihm vorgeschaltet ist ein Kondensatabscheider, in dem der störende Wasserdampf entfernt wird. Das Messprinzip basiert auf dem Vergleich der absorbierten Strahlung in einer Messküvette gegen eine Referenzzelle. Der URAS arbeitet in zwei Messbereichen für Konzentrationen im Bereich von 0–2000 mg/m^3 sowie 0–10000 mg/m^3 , die durch ein 0–20 mA-Signal dem A/D-Wandler weitergegeben werden.

4.4 Versuchsdurchführung

4.4.1 Adsorptionsmessungen

Vor der Messung wird die der erwünschten Schütthöhe entsprechende Menge Koks in den Reaktor eingefüllt und die Heizung eingeschaltet. Während der Aufheizphase wird bereits Stickstoff aufgeschaltet, die Sättiger-Einheit wird hierbei umgangen. Zur Kontrolle sind die Messgeräte bereits eingeschaltet, die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt allerdings erst bei Beginn der Messung. Ab einer Temperatur von 110 °C im Reaktor wird Wasserdampf zugegeben und bei Erreichen der erwünschten Temperatur werden, je nach Vorgabe, Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff zugeschaltet und die Messung gestartet. Während des Versuchs kann

4 Apparativer Teil

durch kurzzeitiges Umschalten des Gastroms auf den Bypass die Eintrittszusammensetzung des Gasstroms ermittelt werden. Bei den Adsorptionsmessungen wurde nach jeweils 60 s ein Messwert aufgenommen und registriert.

4.4.2 Desorptionsmessungen

Zur Vorbereitung werden der leere Reaktor und die Zuleitung auf die gewünschte Mess-temperatur aufgeheizt. Nach dem Hinzuschalten von Stickstoff werden die Messgeräte angeschlossen. Nachdem die Desorptionstemperatur erreicht ist, wird mit der Aufzeichnung der Messwerte begonnen und der Reaktor über den Zugang mit dem beladenen Adsorbens befüllt. Die Schüttung nimmt durch den heißen Stickstoff sowie die Reaktorwärme innerhalb von 90 s die erwünschte Temperatur an. Da die Desorption mitunter sehr schnell abläuft, wurde das Messintervall auf 10 s verringert.

4.5 Strukturuntersuchungen

Zur Untersuchung der inneren Oberfläche sowie der Porenradienverteilung der Aktivkohle wurden Physisorptions-Isothermen mit einer Laborapparatur (Carlo Erba Sorptomatic 1900) aufgenommen. In der Apparatur wird die ausgeheizte Probe in eine Bürette eingewogen und evakuiert. In die Bürette wird schrittweise eine definierte Menge Stickstoff eindosiert und der sich einstellende Druck in der Bürette aufgezeichnet. Durch den Vergleich des tatsächlichen Druckes mit dem, der sich durch die dosierte Menge Stickstoff einstellen sollte, wird das adsorbierte Stickstoffvolumen bestimmt. Der Stickstoffdruck wird hierbei über eine 2-parametrische Virialgleichung errechnet. Die Temperatur wird während der gesamten Messung durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff auf konstant 77,3 K gehalten. Dies ermöglicht die Berechnung von Isothermen mit Mehrschichten-Adsorption, da somit die unbekannte Adsorptionswärme der Folgeschichten mit der Konservationsenthalpie von Stickstoff gleichgesetzt werden kann.

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

5.1 Imprägnieren von Aktivkoks

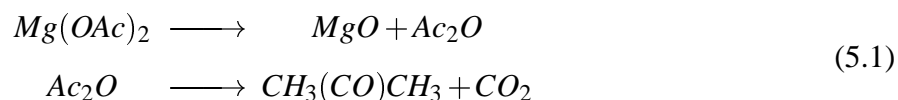
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das BF-Uhde–Verfahren so weiter zu entwickeln, dass Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff simultan aus Rauchgasen entfernt werden können. Da sich Aktivkoks als Adsorbens für die Rauchgasentschwefelung bewährt hat, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, diesen so zu präparieren, dass er zugleich als Adsorbens für Chlorwasserstoff geeignet ist. In der Arbeit von Rappold [RAP-98] wurde durch Aufbringen von Magnesiumoxid auf einen inerten Keramikträger ein erfolgreicher Weg zum Erhalt von für Halogenwasserstoffe selektiven Adsorbentien aufgezeigt. Basisches Magnesiumoxid ermöglicht mit sauren Gasen eine Gas-Feststoff-Reaktion. Gegenüber anderen basischen Metalloxiden, insbesondere Calciumoxid und homologen Verbindungen, zeichnet sich Magnesiumoxid durch eine geringere Affinität zu Schwefeldioxid aus [PAC-94]. Hierdurch kann die zu erwartende Konkurrenzsituation zwischen den beiden sauren Gasen zugunsten des Chlorwasserstoffs verschoben werden.

Da die zur Verfügung stehende innere Oberfläche und die Porosität die wichtigsten Eigenschaften des Adsorbens sind, musste beim Aufbringen des Magnesiumoxids darauf geachtet werden, dass die günstige Porenstruktur des Aktivkokses nicht zu stark beeinflusst wird.

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

Hieraus ergibt sich ein weiterer Vorteil des Magnesiumoxids; der geringe Ionenradius des Magnesium-Kations (0,066 nm) erleichtert die Deposition in das Innere des Aktivkokskorns.

Ein geeignetes Verfahren zur möglichst gleichmäßigen Verteilung des Magnesiumoxids stellt die Imprägnierung durch Tränken des Aktivkokses in einer wässrigen Lösung eines organischen Magnesiumsalzes dar. Nach der thermischen Zersetzung des Salzes verbleibt Magnesiumoxid bzw. Magnesiumhydroxid auf der Oberfläche des Kokses. Nach Untersuchungen von Razouk et al. hängt die Reaktivität von Magnesiumoxid von seiner Herstellungstemperatur ab. Mit steigender Temperatur beginnt ein Zusammensintern des Oxids, wodurch die Oberfläche verkleinert und die Reaktivität herabgesetzt wird [RAZ-57], [RAZ-60]. Als geeigneter Ausgangsstoff ist daher ein Magnesiumsalz zu wählen, das gut in Wasser löslich ist und sich bei möglichst geringer Temperatur zersetzt. Beide Kriterien werden von Magnesiumacetat erfüllt; die Zersetzung des Magnesiumacetats findet bereits bei Temperaturen von 360 °C statt, eine konzentrierte Lösung entspricht einer Magnesium-Konzentration von 5,6 mol/l (bei 60 °C). Durch Ausheizen im Ofen unter Inertgas zersetzt sich das Magnesiumacetat zu Aceton und Kohlendioxid, wobei Magnesiumoxid zurückbleibt:



5.1.1 Durchführung der Imprägnierung

Als Ausgangsmaterial für das Adsorbens diente der Formaktivkoks VA5 der Carbotech GmbH Essen, ein zylindrischer Koks mit einer durchschnittlichen Pelletgröße von 8 x 4 mm. Mit Hilfe eines automatischen Hammers wurde der Koks zerkleinert und anschließend ausgesiebt. Die unterschiedlichen Korngrößen wurden in Chargen von je 80–120 g in einer Magnesiumacetat-Lösung getränkt. Die Konzentration der Lösungen variierte hierbei zwischen 1200, 600 und 300 g Magnesiumacetat pro l Wasser. Da die Lösungen bei Zimmertemperatur eine hohe Viskosität aufwiesen, wurde die Temperatur auf 60 °C gehalten. Nach dreistündigem Rühren wurde der Koks abfiltriert und getrocknet.

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

Zur Pyrolyse des Magnesiumacetats wurde der Koks im Ofen unter Inertgas (Stickstoff) für vier Stunden bei 400 °C ausgeheizt. Die Bestimmung der aufgetragenen Magnesiumoxid-Menge erfolgte durch Auswiegen des Koks, wobei zur Kontrolle auch nichtbehandelter Koks ausgeheizt und gewogen wurde, um einem etwaigen Gewichtsverlust durch Ausheizen und Abrieb entgegenzuwirken.

5.1.2 Erzielte Magnesiumoxidsmengen

Die Auswertung der Imprägnierungsversuche ist in Abb. 5.1 dargestellt. Es zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit des MgO-Anteils von der Konzentration der Magnesiumacetat-Lösung. Eine nennenswerte Abhängigkeit von der Korngröße konnte nicht festgestellt werden, eine Hemmung der Imprägnierung durch Diffusionswiderstände ist somit auszuschließen. Versuche mit längeren Tränkzeiten führten zu keiner Vergrößerung der aufgetragenen MgO-Menge.

5.2 Charakterisierung des Adsorbens

Der mit Magnesiumoxid beladene Aktivkoks sollte durch seine Behandlung möglichst nicht in seiner Eigenschaft als Adsorbens eingeschränkt sein. Daher wurde der imprägnierte Koks mittels Physisorptionsmessungen auf seine innere Oberfläche und die Porenradienverteilung hin untersucht und mit dem unbehandelten Aktivkoks verglichen.

5.2.1 Bestimmung der inneren Oberfläche

Die Auswertung der erhaltenen Daten wurde für die Oberflächen nach der Methode von Dubinin und Radushkevich vorgenommen, da diese sich zur Bewertung mikroporöser Substanzen bewährt hat [SEI-87]. Der hierbei verfolgte thermodynamische Ansatz behandelt die Adsorption in Mikroporen analog zur spontanen Füllung der Mikroporen durch Kapillarkondensation. Die freie Adsorptionseenthalpie ΔG , die wiederum durch den Druck p/p_0 ausgedrückt wird,

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

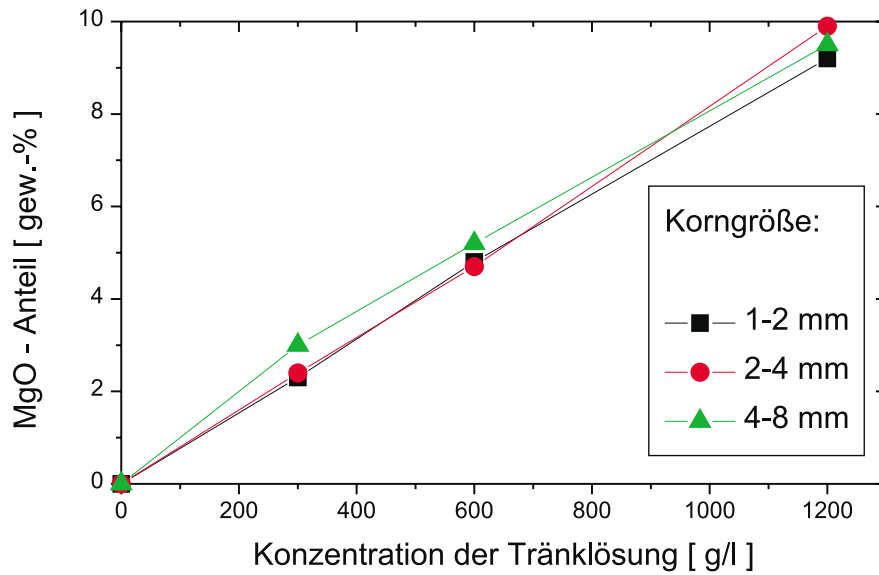


Abbildung 5.1: Erzielte Magnesiumoxid-Beladung

hängt direkt von den Adsorbens-Adsorbat-Wechselwirkungen in den Poren ab. Der Porenfüllungsgrad W/W_0 ist hierbei eine Funktion der freien Enthalpie.

$$-\Delta G = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (5.2)$$

$$\frac{W}{W_0} = f(\Delta G, \gamma) \quad (5.3)$$

Der dimensionslose Parameter γ beschreibt die chemische Verwandtschaft zwischen Adsorbat und Adsorbens und wurde für das System Benzol–Graphit als 1 gesetzt, für Stickstoff–Kohlenstoff wird 0,33 angegeben [BRO-79]. Unter der Annahme, dass die Verteilung der Porenradien einer Gauss-Verteilung genügt, wurde die Dubinin-Raduskevich-Gleichung formuliert:

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

$$\frac{W}{W_0} = \exp\left[-k\left(\frac{\Delta G}{\gamma}\right)^2\right] \quad (5.4)$$

$$W = W_0 \cdot \exp\left[-B\left(\frac{T}{\gamma}\right)^2 \cdot \log^2\left(\frac{p_0}{p}\right)\right] \quad (5.5)$$

Durch Linearisieren der Gleichung kann anhand des Achsenabschnitts das Mikroporenvolumen bestimmt werden:

$$\log W = \log W_0 - B\left(\frac{T}{\gamma}\right)^2 \cdot \log^2 \frac{p}{p_0} \quad (5.6)$$

Bei einer Modifikation dieses Ansatzes kann nach diesem Verfahren auch das Volumen der Monoschicht und somit auch die Oberfläche des Adsorbens ermittelt werden [GRE-82], [KAG-59].

5.2.2 Bestimmung der Porenradienverteilung

Die Bestimmung der Porenradienverteilung erfordert eine analytische Beziehung zwischen dem adsorbierten Volumen V_{Ads} und dem Porenradius r_p . Hierzu existieren mehrere Ansätze, die für unterschiedliche Problemstellungen entwickelt wurden. Insbesondere muss zwischen mikro- und mesoporösen Substanzen unterschieden werden, da sich die Adsorptionsenthalpien in diesem Bereich stark unterscheiden [SEI-87]. Da der vorliegende Aktivkoks eindeutig mikroporösen Charakter aufweist, wurden die Physisorptionsdaten nach der Methode von Horvath und Kawazoe ausgewertet, die sich zur Berechnung von Typ I- und Typ IV-Isothermen eignet.

Aufbauend auf die Theorie der spontanen Porenfüllung von Dubinin, wird hier ein thermodynamischer Ansatz mit dem Lennard–Jones–Potential der Mikroporen kombiniert.

Ausgangspunkt ist die Gibbs'sche freie Adsorptionsenthalpie:

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

$$\Delta G = \Delta H_{ads} - T\Delta S \quad (5.7)$$

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_{vap} - q_{diff} \quad (5.8)$$

Mit der Annahme, dass unter den gegebenen Bedingungen der Entropieterm $T\Delta S$ klein im Vergleich zu der differentiellen Adsorptionwärme q_{diff} ist, gilt:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \Delta H_{vap} - q_{diff} \quad (5.9)$$

$$-q_{diff} = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) - \Delta H_{vap} \quad (5.10)$$

Für q_{diff} kann auch ein Ausdruck aus der Potentialtheorie abgeleitet werden; das Lennard–Jones–Potential für ein mol Adsorbat im Abstand l von der Wand einer zylindrische Pore mit dem Durchmesser d wird durch den Ausdruck

$$\Phi(r) = \frac{N_a A_a + N_A A_A}{2\kappa^4} \cdot \left[-\left(\frac{\kappa}{l} \right)^4 + \left(\frac{\kappa}{l} \right)^{10} - \left(\frac{\kappa}{d-l} \right)^4 + \left(\frac{\kappa}{d-l} \right)^{10} \right] \quad (5.11)$$

wiedergegeben. Anstelle des Kernabstandes l wird für Aktivkohlen der Korrekturfaktor $\kappa = 0,858l$ eingesetzt. Die Konstanten A_a und A_A sind durch die Kirkwood–Müller–Beziehung zugänglich:

$$A_a = \frac{6m_e c^2 \alpha_a \alpha_A}{\frac{\alpha_a}{\chi_a} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}} \quad (5.12)$$

$$A_A = \frac{3m_e c^2 \alpha_A \chi_A}{2} \quad (5.13)$$

Durch den Ansatz $\Phi(r) = RT/N_L \ln(p/p_0)$ ergibt sich eine Möglichkeit, zu einem Porenradius einen Wert für das zugehörige p/p_0 zu berechnen, und mit der korrespondierenden gemessenen Adsorbatmenge zu vergleichen. Das hierfür benötigte mittlere Potential wird

durch eine Integration des Ausdrucks erhalten. Die Integrationsgrenzen bilden der minimale sowie der maximale Kernabstand von Adsorbat und Adsorbens (Adsorbat direkt an der Porenwand/im Zentrum der Pore).

5.3 Ergebnisse der Physisorptionsmessungen

5.3.1 Innere Oberflächen

Die gemessenen inneren Oberflächen der präparierten Aktivkokse sind in Abbildung 5.2 gegen den erzielten Magnesiumoxid-Anteil aufgetragen. Die Messpunkte zeigen, dass durch den zunehmenden MgO-Anteil die gemessenen Oberflächen sich deutlich verringern, indem ein Teil der Poren verstopft wird.

Eine Abhängigkeit der bestimmten Oberflächen von der Korngröße kann anhand der Messungen nicht festgestellt werden. Die Unterschiede liegen im Bereich der statistischen Schwankungen. Dies deutet darauf hin, dass das gesamte Porensystem auch bei großen Körnern gut zugänglich ist, und sich keine Blasen ohne Zugang zur Oberfläche in den Pellets befinden.

In Screening-Tests zur Adsorption von Chlorwasserstoff haben sich die Aktivkokse mit 2,3 Gew.-% MgO als die geeignetsten erwiesen, so dass in den folgenden Versuchen nur auf diesen Typus zurückgegriffen wurde.

5.3.2 Porenradienverteilung

Die Porenradienverteilung für eine Probe mit 1-2 mm Korndurchmesser ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Der Vergleich mit anderen Messungen zeigt, ebenso wie die Verteilung der inneren Oberflächen, keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Korngrößen. Mit steigendem MgO-Anteil nimmt der Wert für den durchschnittlichen Porenradius zu. Dies deutet darauf hin, dass vornehmlich kleine Poren durch das Magnesiumoxid verstopft werden.

5 Präparation und Charakterisierung des Adsorbens

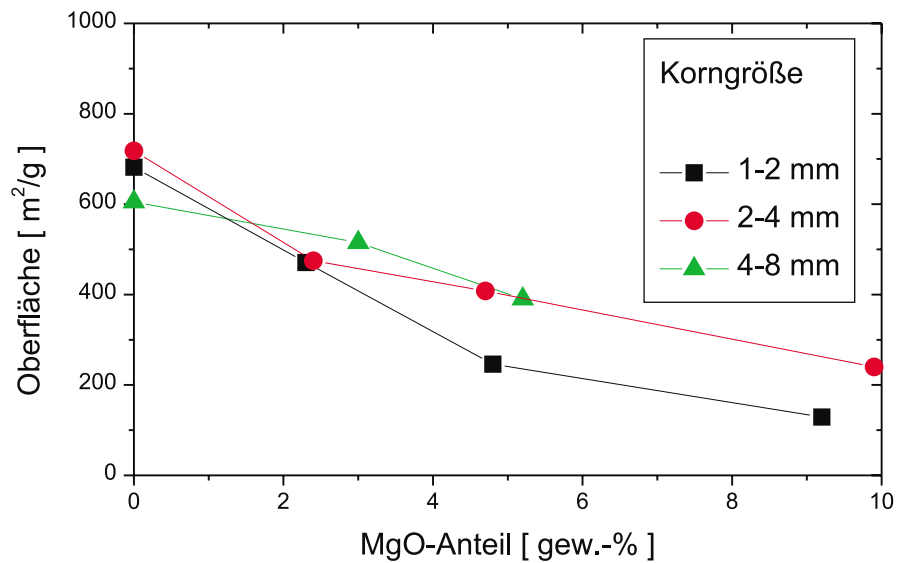


Abbildung 5.2: Innere Oberfläche der imprägnierten Aktivkokse

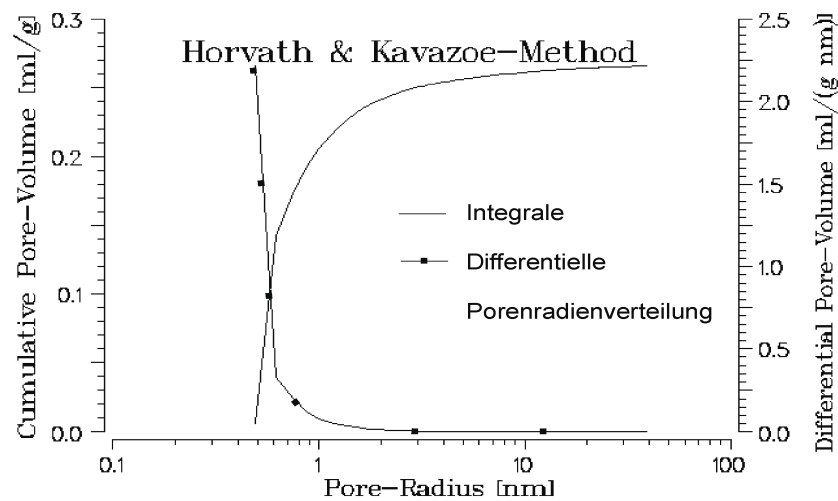


Abbildung 5.3: Integrale und Differentielle Porenradienverteilung einer mit 2,4 % MgO beladenen Koksprobe

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

Die Untersuchungen zur Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff sind in drei Abschnitte gegliedert. Zunächst wurde die Reaktion der einzelnen Gase mit dem präparierten Aktivkoks untersucht. Im Anschluss daran folgten Messreihen, bei denen beide Schadstoffe simultan adsorbiert wurden.

Für die Versuche wurde, wenn nicht anders vermerkt, Aktivkoks mit einem MgO–Anteil von 2,4 Gew. -% benutzt, da dessen innere Oberfläche hinreichend groß für eine Nutzung als Adsorbens ist.

6.1 Methodik der Versuchsauswertung

Während der Adsorptionsversuche wurden die Konzentrationen der Schadstoffe kontinuierlich durch Messgeräte erfasst und mittels eines A/D-Wandlers auf einen PC übertragen. Die Datenerfassungssoftware, die die Abfrage des A/D-Wandlers steuert, bietet die Möglichkeit, das Aufzeichnungsintervall festzulegen. Für die Adsorptionsversuche wurde ein Zeitschritt von einer Minute gewählt, um die Datenmenge bei einer Versuchsdauer von mehreren Stunden möglichst übersichtlich zu halten.

Die Auftragung der ermittelten Schadstoffkonzentrationen gegen die Versuchsdauer lie-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

fert sogenannte Durchbruchskurven, bei denen sich der Durchbruch als dimensionslose Größe aus der Division der gemessenen Konzentration durch die Eingangskonzentration des Stoffes ergibt:

$$Du_A = \frac{c_A(t)}{c_A^0} \quad (6.1)$$

Die Aufnahme von Sorptionsisothermen liefert nur Aussagen über die Gleichgewichtslage des Systems. Über die Kinetik eines Prozesses wird keine Aussage gemacht. Anhand des Durchbruchverhaltens eines Systems wird ersichtlich, ob ein Adsorptionsverfahren technisch und wirtschaftlich realisierbar ist.

Im Zeitraum vom Start der Messung bis zum beginnendem Durchbruch ($Du > 0$) wird der Schadstoff komplett adsorbiert. Eine möglichst große Zeitspanne bei einem kleinem Materialeinsatz deutet auf ein günstiges System hin. Besonderes Interesse gilt der in der Versuchszeit erzielten Adsorbatmenge, da diese entscheidend für die Konzeption des Verfahrens ist. Sie entspricht einer Integration der Fläche über der Durchbruchskurve, und wurde bei den Versuchen durch eine Summenbildung der Aufzeichnungsintervalle mittels einer Tabellenkalkulation durchgeführt. Der Gesamtgastrom \dot{V} wurde hierbei als konstant angesehen, da die Volumenanteile der an der Reaktion beteiligten Gase jeweils deutlich unter einem Prozent lagen.

$$\begin{aligned} m_A &= c_A^0 \cdot \int (1 - Du) \cdot \dot{V} dt \\ &= \sum (c_A^0 - c_A(t)) \cdot \dot{V} \Delta t \end{aligned} \quad (6.2)$$

6.2 Versuchsbedingungen

Die Adsorptionsversuche wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

Temperatur	130 °C
Leerrohrgeschwindigkeit	0,1 m/s
Schütthöhe	30 mm
MgO-Anteil	2,4 Gew.-%
Korngröße	1–2 mm
Verweilzeit	0,3 s
Sauerstoffgehalt	10 Vol.-% i.d. Trockne
Wasserdampfgehalt	10 Vol.-%

Tabelle 6.1: Versuchsbedingungen

Die Konzentrationen von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid sind in der Arbeit in mg/m^3 angegeben. Diese von dem SI-System abweichende Einheit liefert bei den in Rauchgasen auftretenden Schadstoffbelastungen im Allgemeinen gut lesbare Zahlen zwischen 100 und 2000 mg/m^3 . Weiterhin findet die Einheit mg/m^3 in den meisten Gesetzestexten und Verordnungen zur Rauchgasreinigung Verwendung.

6.3 Adsorption von Chlorwasserstoff

6.3.1 Einfluss des Magnesiumoxids

Zunächst wurde der Einfluss der Menge des auf den Aktivkoks aufgetragenen Magnesiumoxids untersucht. Hierzu wurde Aktivkoks mit 4,8 Gew.-% MgO, 2,4 Gew.-% MgO sowie unbehandelter Koks als Adsorbens eingesetzt. Ziel der Versuche war, aus den unterschiedlich beladenen Aktivkoksen den für die Adsorption von Chlorwasserstoff günstigsten herauszufinden.

Anhand der Durchbruchkurven (Abbildung 6.1) ist ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Messungen zu erkennen. Bei Verwendung des unbeladenen Koks setzt der HCl-Durchbruch wenige Minuten nach Versuchsbeginn ein und erreicht bereits nach 45 Mi-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

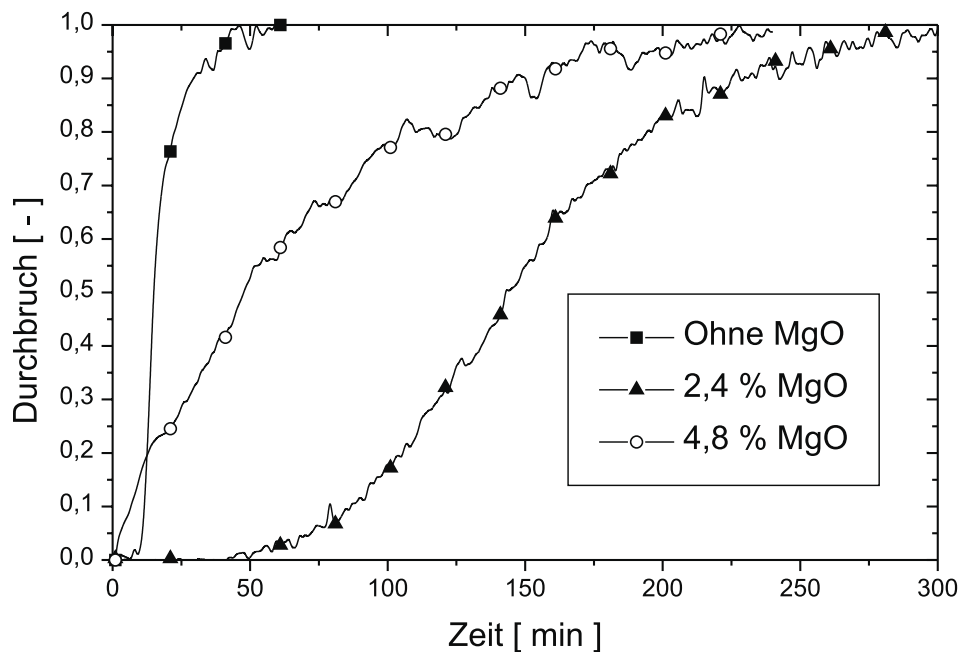


Abbildung 6.1: HCl-Durchbruchskurven bei variierten MgO-Anteilen

nuten sein Maximum. Der Durchbruch des mit 4,8 Gew.-% Magnesiumoxid beladenen Kokes beginnt direkt nach Versuchsbeginn. Die Steigung der Kurve verläuft flacher als die des unbehandelten Kokes, so dass insgesamt mehr Chlorwasserstoff adsorbiert wird. Die günstigste Durchbruchkurve liegt bei Verwendung des mit 2,4 Gew.-% beladenen Aktivkokes vor. Der Durchbruch des Chlorwasserstoffs setzt erst nach 35 Minuten Versuchsdauer ein, und erreicht nach knapp drei Stunden sein Maximum.

Die durch Integrieren der Messwerte erhaltenen Adsorbatmengen spiegeln den Sachverhalt wieder.

Es zeigt sich, dass sich der Aktivkoks durch das Aufbringen des Magnesiumoxids erheblich besser zur Adsorption von Chlorwasserstoff eignet, als reiner Koks. Wie aus der Charakterisierung der Aktivkokse zu erwarten war, erweist sich die innere Oberfläche des mit 4,8 Gew.-% beladenen Kokes als zu gering, als dass der Vorteil des höheren MgO-Anteils zum Tragen kommt. Die weiteren Adsorptionsversuche wurden daher mit Aktivkoksen mit einem

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

MgO-Anteil [Gew.-%]	HCl-Menge [mg]	Durchbruchs-Zeit [min]
0,0	38,3	45
2,4	167,2	292
4,8	70,3	238

Tabelle 6.2: HCl-Adsorbatmengen und Durchbruchzeiten bei variiertem MgO-Anteil

MgO-Gehalt von 2,4 Gew.-% durchgeführt.

6.3.2 Einfluss der Filmdiffusion

Ein Teilschritt der Adsorption besteht in dem Übergang von Teilchen aus der Gasphase auf die Oberfläche des Kokes. In der Gasphase findet der Stofftransport im Wesentlichen durch Konvektion statt. Diffusionseffekte spielen bei turbulenten Strömungen eine untergeordnete Rolle und sind zu vernachlässigen. In unmittelbarer Nähe der Partikeloberfläche verringert sich die Strömungsgeschwindigkeit sehr stark, so dass um den Partikel herum eine Grenzschicht entsteht, in dem der Stofftransport ausschliesslich durch die Diffusion bestimmt wird. Die Dicke dieser Grenzschicht sowie der Konzentrationsgradient zwischen der umströmenden Gasphase und der Oberfläche des Partikels bestimmt die Geschwindigkeit, mit der Teilchen aus dem Gasraum auf die Oberfläche übertreten können. Zur Bestimmung des Stoffübergangs bedient man sich dimensionsloser Kennzahlen. Für den Stoffübergang kugelförmiger Teilchen in einem umströmten Festbett gilt [FIT-95]:

$$Sh = 1,9Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (6.3)$$

$$Sh = \frac{\beta d_p}{D}; \quad Sc = \frac{\nu}{D}; \quad Re = \frac{\vec{v} d_p}{\nu}$$

Der Stoffübergangskoeffizient β ist also eine Funktion der Reynolds-Zahl, die wiederum von der Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} des Fluids abhängig ist. Durch Variation der Strömungs-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

geschwindigkeit bei gleichen Reaktionsbedingungen kann eine Aussage getroffen werden, ob die Filmdiffusion einen Einfluss auf die Abscheideleistung des Aktivkokes hat.

Zur Untersuchung des Einflusses der Filmdiffusion auf die Adsorption von Chlorwasserstoff wurden Messungen unter den in Tabelle 6.3 aufgelisteten Bedingungen durchgeführt. Die Verweilzeit als eine die Reaktion direkt beeinflussende Größe wurde hierbei durch Anpassung der Schütthöhe an die Strömungsgeschwindigkeit konstant gehalten.

HCl-Konz [mg/m ³]	v_{Leerrohr} [m/s]	Schütthöhe [mm]	Verweilzeit [s]
1000	0,10	30	0,3
1000	0,15	45	0,3
1000	0,20	60	0,3

Tabelle 6.3: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Filmdiffusions-Einflusses auf die Adsorption von HCl

Die Durchbruchkurven verlaufen für alle Messungen nahezu identisch (vgl. Abbildung 6.2). Ein Einfluss der Filmdiffusion auf die Abscheidung von Chlorwasserstoff ist unter den gegebenen Bedingungen auszuschließen.

6.3.3 Einfluss der Porendiffusion

Nach dem Eintritt der Gasteilchen in das Aktivkoks-Pellet beginnt der innere Stofftransport durch Porendiffusion. Je nach Verhältnis zwischen dem Porenradius und der mittleren freien Weglänge gelten hierfür unterschiedliche Ansätze, die jedoch nur bei Materialien mit einer einheitlichen, bekannten Porenstruktur angewandt werden können, (z.B. synthetische Zeolithe). Bei sehr kleinen Poren, die im Bereich der Molekülgröße liegen, kommen zudem noch Wechselwirkungen mit der Wand zum Tragen. Die Diffusion findet zum Teil auch auf der Oberfläche statt.

Einen einfachen Ansatz zur Beschreibung der Diffusion innerhalb poröser Medien bietet

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

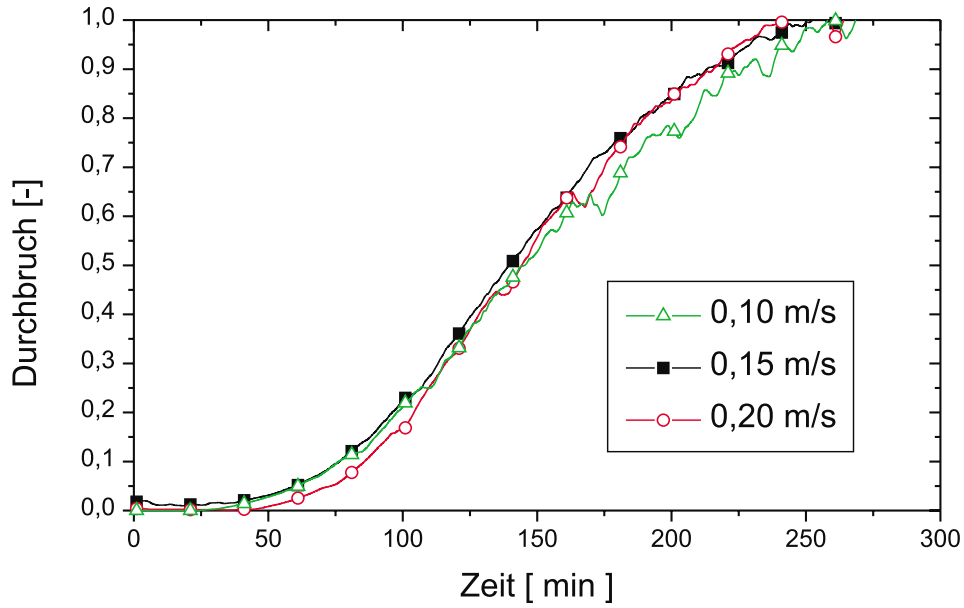


Abbildung 6.2: Messungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Adsorption von HCl

die Einführung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} . Ausgehend vom binären Diffusionskoeffizienten D_{AB} werden zwei weitere Größen eingeführt, der Tortuositätsfaktor τ sowie ϵ_p , das Verhältnis der Porenöffnungen zur Gesamtoberfläche des Pellets. Der Tortuositätsfaktor berücksichtigt die unregelmäßige, von einem Zylinder abweichende Porenform, und nimmt gewöhnlich Werte zwischen 3 und 4 an [ARR-66]. Werte für ϵ_p werden zumeist mit dem leichter zugänglichen relativen Porenvolumen des Pellets gleichgesetzt.

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau} \cdot D_{AB} \quad (6.4)$$

Qualitative Aussagen über den Einfluss der Porendiffusion lassen sich durch Messungen mit unterschiedlichen Pelletgrößen gewinnen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist in der Gasphase immer größer als innerhalb des Pellets. Daher sollte ein Gasmolekül in einem großen Pellet langsamer zu einem Ankerplatz im Inneren des Partikels diffundieren, als bei mehreren

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

HCl-Konz. [mg/m ³]	Pelletgröße [mm]
1000	1,0–1,6
1000	1,6–2
1000	3,15–4,0

Tabelle 6.4: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Porendiffusion auf die Adsorption von HCl

kleinen Pellets gleichen Volumens.

Um den Einfluss der Porendiffusion auf die Adsorption von Chlorwasserstoff an dem präparierten Aktivkoks festzustellen, wurden Versuche mit jeweils der gleichen Schütthöhe unterschiedlicher Pelletgrößen durchgeführt (Vgl. Tabelle 6.4).

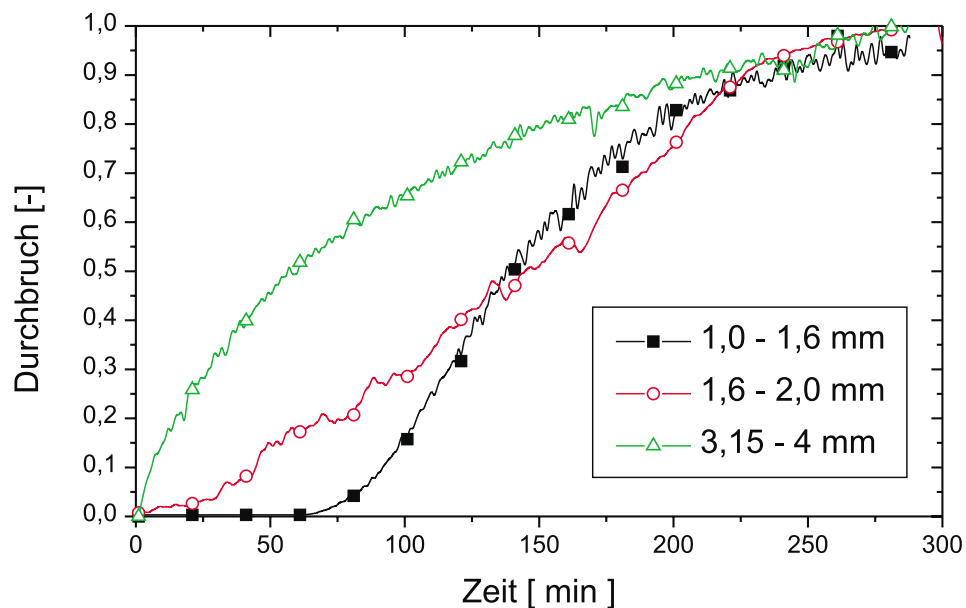


Abbildung 6.3: Einfluss der Pelletgröße auf die Adsorption von HCl

Die Kurven in Abbildung 6.3 zeigen einen eindeutigen Einfluss der Porendiffusion auf

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

die Adsorption von Chlorwasserstoff. Bei der kleinsten Pelletgröße (1,0–1,6 mm) beginnt der Durchbruch von Chlorwasserstoff erst nach 70 min, während er bei der nächsten Größe (1,6–2,0 mm) bereits nach der Hälfte der Zeit einsetzt. Die Durchbruchskurve des Versuchs mit der größten Korngröße (3,15–4,0 mm) startet bereits bei Versuchsbeginn. Auffällig ist außerdem der Wechsel der Form der Kurven. Die beiden ersten Kurven verlaufen zunächst konkav, während die dritte Kurve konvex verläuft. Neben dem Einfluss durch Porendiffusion spielen auch die Strömungsverhältnisse eine Rolle. Bei den großen Pellets fällt das Verhältnis des Reaktorradius zum Pelletradius auf einen Wert von 5–6, womit die Randgängigkeit der Strömung stark zunimmt und die Messergebnisse verfälscht werden.

6.3.4 Variation der Konzentration

Die Schadstoffkonzentrationen realer Rauchgase schwanken zeitlich sehr stark in Abhängigkeit vom aktuellen Brennstoff. Daher ist es wichtig, den Einfluss der Schadstoffkonzentration auf die Durchbruchskurven zu untersuchen. Hierzu wurden Messungen bei fünf unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von 200 bis 1500 mg/m³ durchgeführt.

HCl-Konz [mg/m ³]	Pelletgröße [mm]	Schütthöhe [mm]	τ [s]
200	1,0–2,0	30	0,3
450	1,0–2,0	30	0,3
650	1,0–2,0	30	0,3
1000	1,0–2,0	30	0,3
1500	1,0–2,0	30	0,3

Tabelle 6.5: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der HCl-Konzentration

Abbildung 6.4 zeigt die Durchbruchskurven in Abhängigkeit von der Versuchszeit. Die Messung bei einer HCl-Konzentration von 200 mg/m³ erreicht den vollständigen Durchbruch erst nach 460 Minuten Versuchszeit. Zur besseren Übersicht ist in der Grafik nur der Be-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

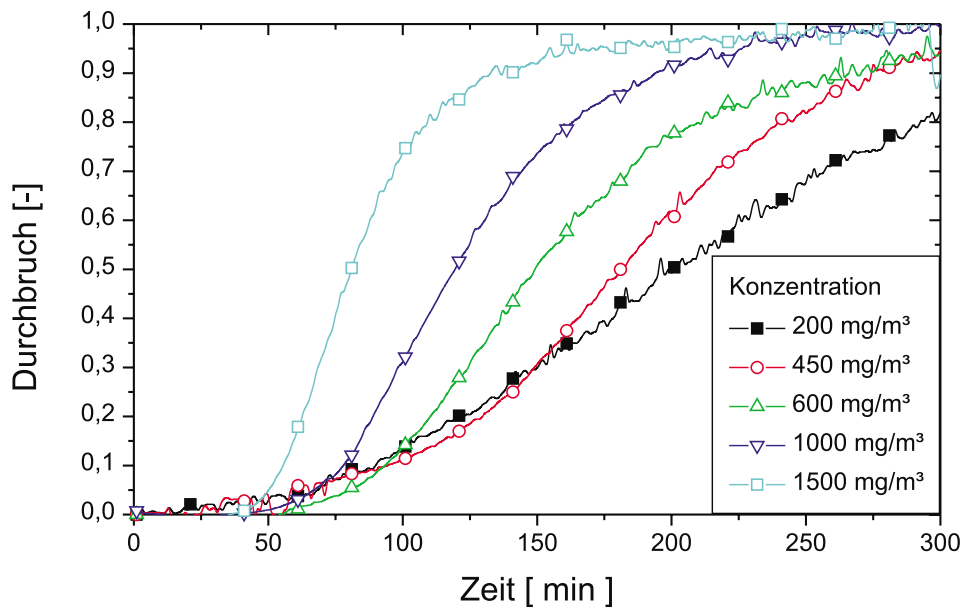


Abbildung 6.4: HCl-Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen

reich bis 300 Minuten dargestellt. Es zeigt sich, dass der Beginn des Durchbruchs bei allen Versuchen im Bereich zwischen 40 und 60 Minuten liegt, wobei die Zeit mit steigender HCl-Konzentration abnimmt. Die Steigung, mit der die Kurven dem vollständigen Durchbruch entgegenlaufen, nimmt mit der zunehmenden HCl-Konzentration zu, der vollständige Durchbruch wird zu früheren Zeitpunkten erreicht. Die mögliche Standzeit des Adsorbens hängt somit von der Eingangskonzentration des Schadstoffes ab.

Eine interessante Darstellung der Ergebnisse liefert die Auftragung des Durchbruchs gegen die kumulierte HCl-Fracht, die die Schüttung während der Versuchszeit durchströmt (Abbildung 6.5). Die HCl-Fracht wird durch die Multiplikation des Volumenstroms mit der HCl-Konzentration erhalten und ist der Versuchszeit proportional. Hierdurch kann ein Vergleich der unterschiedlichen Kurven bei der gleichen HCl-Menge gezogen werden, die in den Reaktionsraum eingetreten ist.

Bei der Betrachtung der Grafik ist eine deutliche Abhängigkeit der Durchbruchskurven

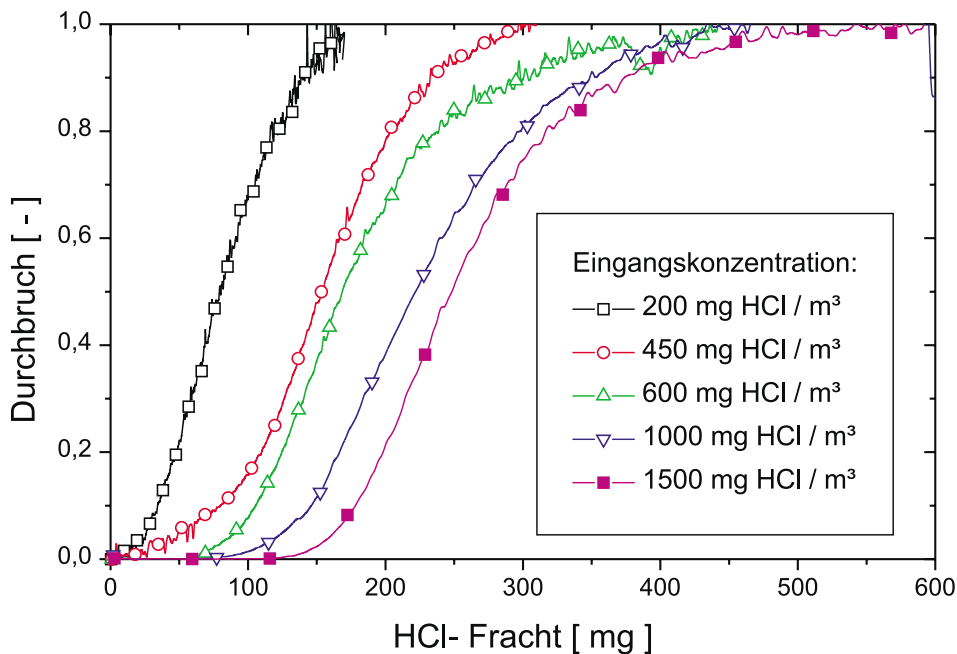


Abbildung 6.5: HCl-Durchbruch als Funktion der kumulierten HCl-Fracht

von der Eingangskonzentration festzustellen. Die zum Durchbruch adsorbierte HCl-Menge bis nimmt mit der HCl-Konzentration im Rauchgas deutlich zu.

6.3.5 Konzentrationsprofil

Für die Auslegung von technischen Adsorbern ist es wichtig, Informationen über das Konzentrationsprofil in der Schüttung zu haben. Im Idealfall entspricht das Profil einer Sprungfunktion; die Reaktionszone ist hierbei scharf abgegrenzt. Dieser Idealzustand ist nur zu verwirklichen, wenn keine Transportwiderstände auftreten und die axiale Diffusion gleich Null zu setzen ist. In Abweichung vom idealen System findet man daher bei realen Systemen eine Reaktionszone, die durch eine stetige Abnahme der Konzentration C in Richtung der Bettlänge Z gekennzeichnet ist. Bei einer symmetrischen Konzentrationsfront entspricht der Schwerpunkt der Durchbruchskurve der halben Höhe der Reaktionszone (s. Abb. 6.6). Liegt das Sorpti-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

ongleichgewicht auf der Adsorbatseite, so folgt hieraus ein steiles Konzentrationsprofil. Die Stofftransportwiderstände bewirken entgegengesetzt eine Verbreiterung der Reaktionszone. Für diese gegenläufigen Tendenzen werden drei Fälle unterschieden:

1. Bei konkav gekrümmten, günstigen Isothermen (Typ I) bilden sich sogenannte selbstschärfende Profile aus. Die bei Eintritt in das Bett breitere Reaktionszone wird mit zunehmender Bettlänge schmaler.
2. Konvex gekrümmte, ungünstige Isothermen (Typ III) führen zu einer Verbreiterung der Reaktionszone mit zunehmender Lauflänge, der Stofftransport überlagert die Reaktion.
3. Bei einem Gleichgewicht zwischen beiden Einflüssen, einer günstigen Isotherme und dispersive Effekte, kann sich ein konstantes Profil ausbilden, das proportional zur Zeit durch die Schüttung wandert (*Constant Pattern*).

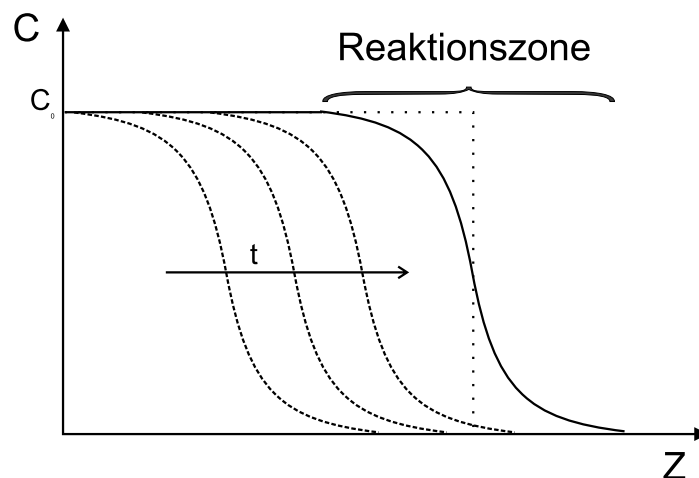


Abbildung 6.6: Ausbildung eines *Constant Pattern*, Definition der Reaktionszone

Zur Bestimmung des HCl-Profils in der Schüttung wurden Messungen bei fünf unterschiedlichen Schütthöhen durchgeführt, alle anderen Parameter (ausser der Verweilzeit τ) blieben konstant (s. Tabelle 6.6).

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

HCl-Konz [mg/m ³]	Schütthöhe [mm]	τ [s]
1000	10	0,1
1000	20	0,2
1000	30	0,3
1000	40	0,4
1000	50	0,5

Tabelle 6.6: Versuchsbedingungen zur Aufnahme des HCl-Konzentrationsprofils

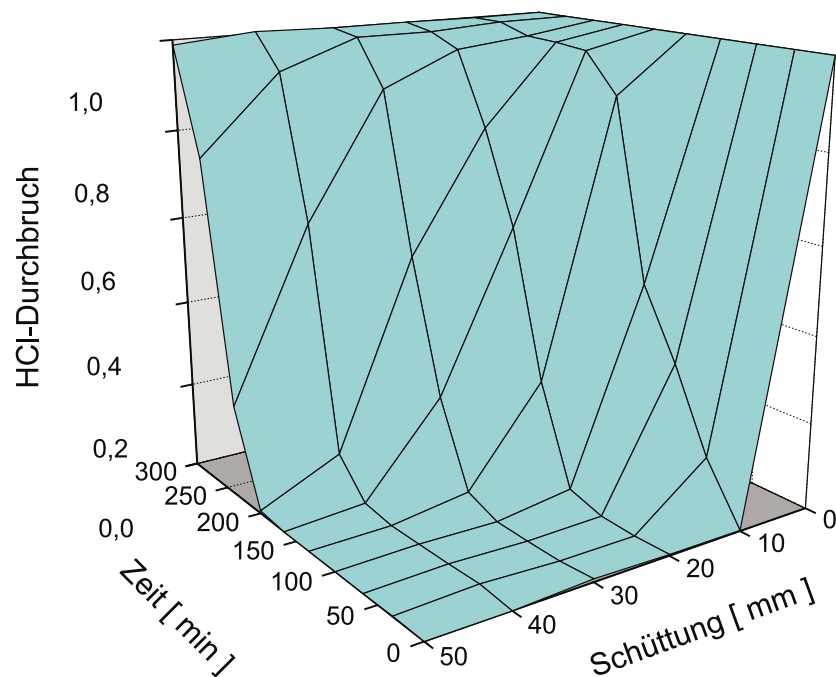


Abbildung 6.7: HCl-Durchbruch als Funktion der Schütthöhe und der Zeit

In der grafischen Darstellung der Messreihe ist der HCl-Durchbruch als Funktion der Schütthöhe sowie der Versuchszeit aufgetragen (Abbildung 6.7). Bei Betrachtung der Konzentrations-

profile parallel zur Ortsachse ist mit zunehmender Versuchsdauer eine starke Verbreiterung der Reaktionszone zu erkennen. Wie bereits festgestellt wurde, wird die Adsorption durch den Stofftransport in den Poren stark beeinflusst, wodurch sich auch die Verbreiterung der Reaktionszone erklärt.

6.3.6 Erzielte HCl-Adsorbatmengen

Für die Wirtschaftlichkeit und die Ökobilanz einer Adsoptionsanlage spielt die erzielbare Schadstoffbeladung pro eingesetzter Adsorbensmenge eine wesentliche Rolle. Eine höhere Beladung verringert die benötigte Adsorbensmenge und damit die Investitionskosten der Anlage. Die zum Ausheizen benötigte Energiemenge steigt mit der nötigen Adsorbensmenge; eine hohe Beladung verringert den Energiebedarf und damit die Betriebskosten.

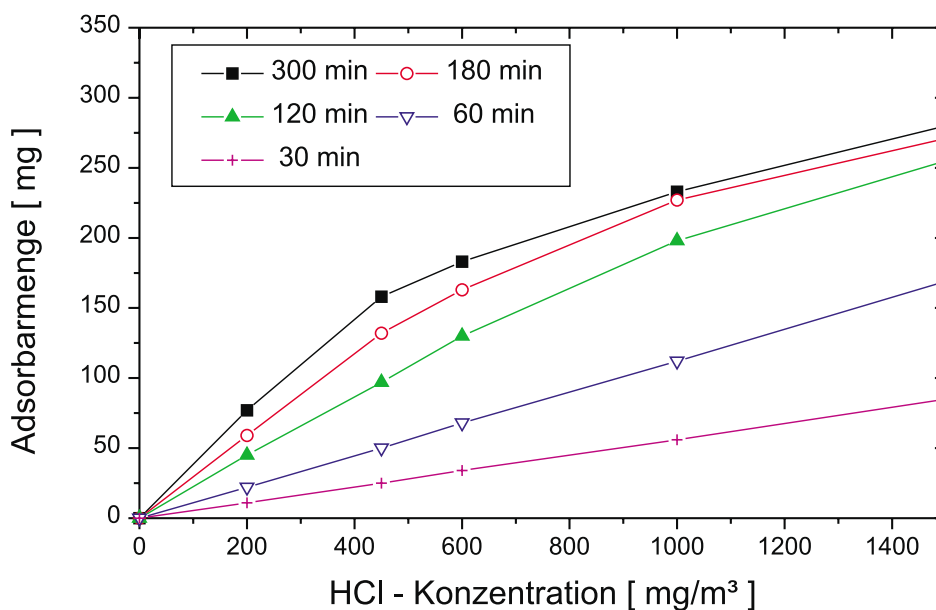


Abbildung 6.8: Adsorbierte HCl-Mengen

Die Darstellung der Durchbruchkurven gegen die kumulierte HCl-Fracht (Abbildung 6.5) zeigt, dass der erzielte Durchbruch von der HCl-Eingangskonzentration abhängt. Die hieraus

resultierenden Adsorbatmengen sind als Funktion der HCl-Konzentration zu verschiedenen Zeiten in Abbildung 6.8 aufgetragen.

Die Adsorbatmengen nehmen bei geringen Standzeiten linear mit der Konzentration zu. Mit zunehmender Versuchsdauer weichen die Kurven vom linearen Verlauf ab. Die Kurve zur Zeit $t=300$ min in der Abbildung entspricht dem gemessenen Wert beim jeweiligen vollständigen Durchbruch. Sie repräsentiert somit die maximal erzielbare Beladung bei der jeweiligen Konzentration. Ihr Verlauf kann durch einen Exponentialansatz wiedergegeben werden (Vgl. Kapitel 7).

6.4 Abscheidung von Schwefeldioxid

Die adsorptionskatalytische Entschwefelung von Rauchgasen mit Aktivkoks läuft, wie beschrieben, nach einem komplexen Mechanismus ab, der noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Der Mechanismus wirkt sich hierbei direkt auf die Form der Durchbruchkurven aus. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.9 jeweils eine Durchbruchkurve von Chlorwasserstoff und von Schwefeldioxid abgebildet, die einzeln unter identischen Bedingungen ($C_0 = 1000 \text{ mg/m}^3$, Tabelle 6.1) aufgezeichnet wurden.

Die Durchbruchkurve des Chlorwasserstoffs verläuft sehr symmetrisch. Bis zum Erreichen des halben Durchbruchs ist ihre Form konvex, anschließend geht sie in eine konkave Form über, so dass ein Symmetriezentrum im Punkt Durchbruch = 0,5 entsteht. Der vollständige Durchbruch ist nach 250 min erreicht.

Der Verlauf der SO_2 -Durchbruchkurve verläuft zunächst steiler als die des Chlorwasserstoffs. Mit zunehmender Versuchszeit verringert sich die Steigung der Kurve, bis sich ein linearer Bereich ausbildet. Die Austrittskonzentration an Schwefeldioxid steigt nur noch sehr langsam. Im Einklang mit den vorgeschlagenen Mechanismen ist davon auszugehen, dass der lineare Anstieg durch ein eingestelltes Gleichgewicht zustandekommt. Die an den aktiven Kokscentren gebildete Schwefelsäure kann den Ankerplatz verlassen und sich mittels Oberflächendiffusion durch das Aktivkokspartikel bewegen. Hierdurch regenerieren sich die Zentren,

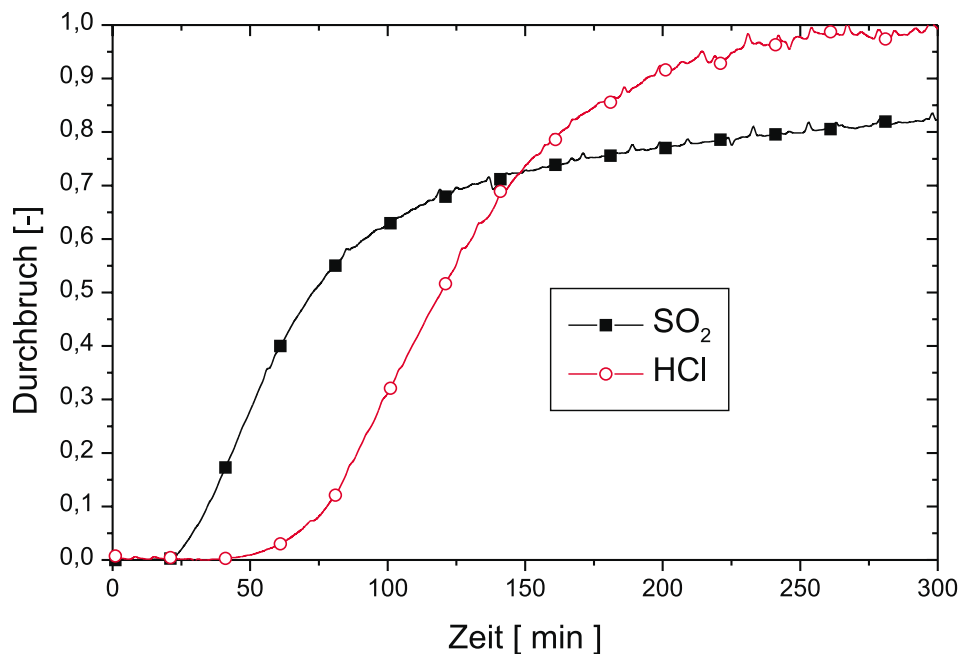
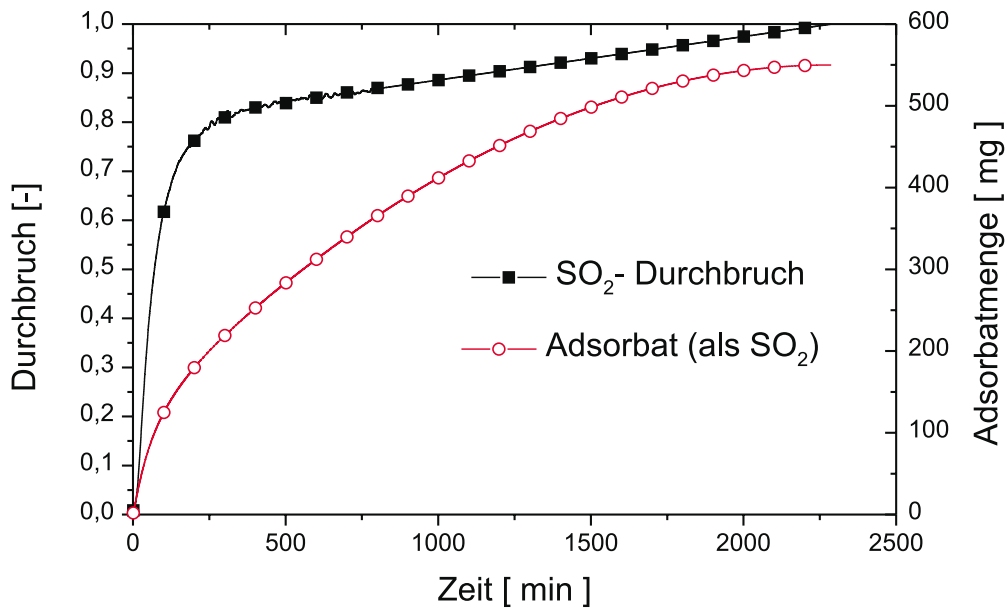


Abbildung 6.9: Vergleich der Durchbruchkurven von SO₂ und HCl

so dass weiterhin Schwefeldioxid aus der Gasphase adsorbiert und zu Schwefelsäure umgesetzt werden kann. Die mobilisierte Schwefelsäure lagert sich in das Porensystem des Kokes ein. Erst wenn das Porensystem so weit gefüllt ist, dass sich die Mobilität der Schwefelsäure reduziert, bleiben die aktiven Zentren blockiert, wodurch sich die langsame Steigung der Durchbruchkurven erklärt.

6.4.1 Langzeitmessung von Schwefeldioxid

In einem Langzeitversuch wurde bei einer Schüttung von 30 mm Aktivkoks (2,4 Gew.-% Magnesiumoxid) bis zum SO₂-Durchbruch von 1000 mg/m³ gemessen. Der vollständige Durchbruch trat erst nach 38 Stunden Versuchsdauer ein. Ab einer Versuchsdauer von ca. 300 Minuten nimmt der Durchbruch linear mit einer geringen Steigung zu. Ab diesem Zeitpunkt bildet sich das oben beschriebene Gleichgewicht zwischen dem Freiwerden von aktiven Zentren und



Abbildungung 6.10: Langzeitversuch zur Bestimmung des vollständigen SO₂-Durchbruchs und der erzielbaren Adsorbatmenge

der Adsorption aus der Gasphase heraus. Aus der Auftragung der Adsorbatmenge gegen die Versuchsdauer geht hervor, dass ein erheblicher Teil des Schwefeldioxids erst nach Erreichen des linearen Bereichs adsorbiert wird. Aufgrund der geringen Umsätze pro Zeiteinheit ergeben sich extrem lange Standzeiten, wenn die Kapazität des Aktivkoks vollständig ausgenutzt werden soll.

6.4.2 Reine Adsorption von Schwefeldioxid

Zur sorptionskatalytischen Oxidation des sorbierten Schwefeldioxids zu Schwefelsäure wird eine Mindestmenge an Sauerstoff im Rauchgas benötigt. Der Sauerstoff, der über die Oberflächenoxide an den Aktivkoks gebunden ist, reicht hierzu nicht aus [BOT-98]. Die Bedeutung des Oxidationsschrittes für die Abscheideleistung an Schwefeldioxid zeigt Abbildung 6.11. Hier wird ein Versuch ohne Sauerstoff einer Messung unter Standardbedingungen (Tabelle

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

6.1) gegenübergestellt.

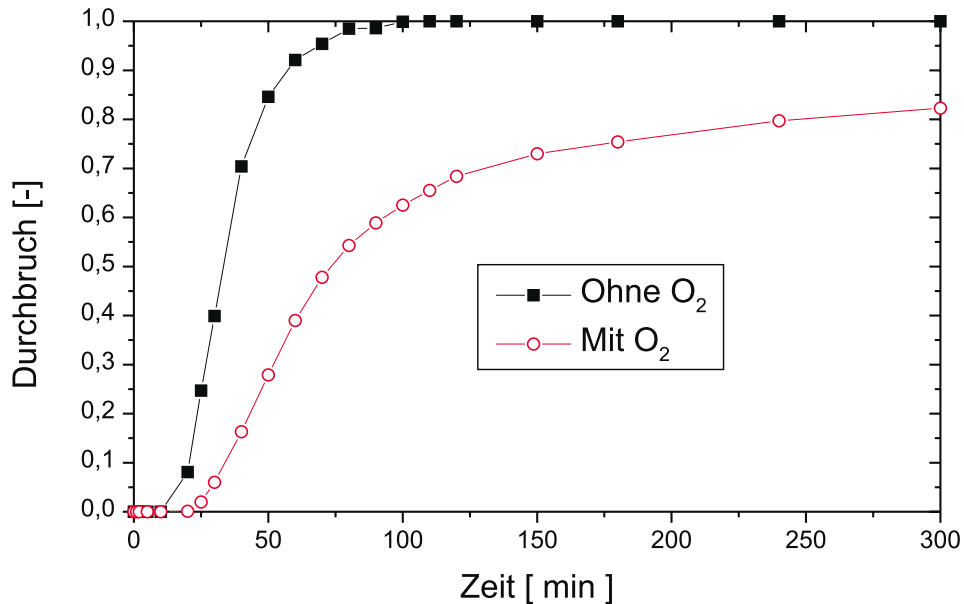


Abbildung 6.11: Vergleich der reinen SO₂-Adsorption (ohne O₂-Zugabe) mit der Sorptionskatalyse (mit O₂)

Die Adsorptionskurve des Schwefeldioxids (Versuch ohne Sauerstoff) weist, ebenso wie die HCl-Durchbruchskurven, ein Symmetriezentrum auf. Der Durchbruch ist vollständig und wird nach 90 min erreicht.

Durch eine anschließende Zugabe von Sauerstoff setzt die Oxidation des Schwefeldioxids ein. Der Durchbruch sinkt wieder auf Werte unter eins, da die gebildete Schwefelsäure die besetzten Zentren wieder freigibt.

Die weiteren Versuche zur Untersuchung der Adsorption von Schwefeldioxid wurden analog zu den Versuchen zur HCl-Adsorption durchgeführt und ausgewertet. Zuerst wurden Messungen zum Einfluss des Magnesiumoxid-Anteils durchgeführt. Im Anschluss folgten Untersuchungen über den Einfluss des Stofftransports sowie der Konzentration und der Schütthöhe.

6.4.3 Einfluss des Magnesiumoxids

Magnesiumoxid wurde zum Imprägnieren der Aktivkohle ausgewählt, da es im Vergleich zu dem homologen Calcium eine geringere Affinität zu Schwefeldioxid aufweist [PAC-94]. Weiterhin ist es durch den geringeren Ionenradius des Magnesiums sterisch weniger anspruchsvoll als Calcium- oder Natriumoxid, wodurch sich die Neigung zur Verstopfung der Poren des Kokes verringert.

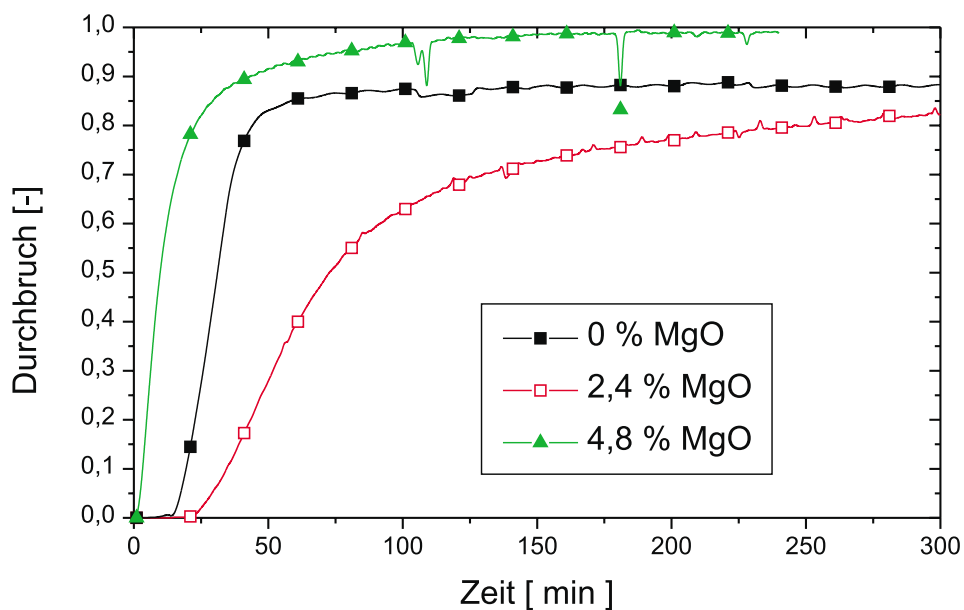


Abbildung 6.12: Einfluss des MgO-Anteils auf den SO_2 -Durchbruch

Um den Einfluss von Magnesiumoxid auf die Adsorption von Schwefeldioxid zu bestimmen, wurden drei Messungen mit der gleichen Schütthöhe Aktivkoks unterschiedlicher Beladung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12 bzw. Tabelle 6.7 dargestellt.

Der mit 4,8 Gew.-% MgO beladene Aktivkoks zeigt sich auch hier als ungeeignetes Adsorbens. Der Durchbruch beginnt sofort bei Versuchsbeginn. Im Gegensatz zu den beiden anderen Versuchen, bricht Schwefeldioxid nach 120 Minuten vollständig durch. Den günstigsten Kurvenverlauf weist der Versuch mit einem MgO-Anteil von 2,4 Gew.-% auf. Die erhöhte Basis-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

zität des präparierten Koks kann den Verlust an Austauschfläche mehr als ausgleichen. Die unterschiedliche Abscheideleistung im Vergleich zu dem unbehandelten Koks ist allerdings deutlich geringer, als es bei Chlorwasserstoff der Fall ist.

MgO-Anteil [Gew.-%]	Adsorbat-Menge [mg SO ₂]	Versuchszeit [min]
0,0	119,3	300
2,4	224,9	300
4,8	37,7	240

Tabelle 6.7: SO₂-Adsorbatmengen bei variiertem MgO-Anteil

6.4.4 Einfluss der Filmdiffusion

Die Versuche zur Untersuchung eines Filmdiffusions-Einflusses wurden analog zur Versuchsreihe für Chlorwasserstoff durchgeführt.

SO ₂ -Konz. [mg/m ³]	v_{Leerrohr} [m/s]	Schütthöhe [mm]	Verweilzeit [s]
1000	0,10	30	0,3
1000	0,15	45	0,3
1000	0,20	60	0,3

Tabelle 6.8: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Filmdiffusions-Einflusses auf die Abscheidung von SO₂

Die in Abbildung 6.13 dargestellten Durchbruchkurven verlaufen nahezu identisch. Somit lässt sich innerhalb des gemessenen Bereiches ein Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Adsorption von Schwefeldioxid ausschließen. Der Stoffübergangskoeffizient β nimmt proportional zu \sqrt{v} zu. Bei in turbulenter Strömung fließenden Gasen ist im Allgemeinen

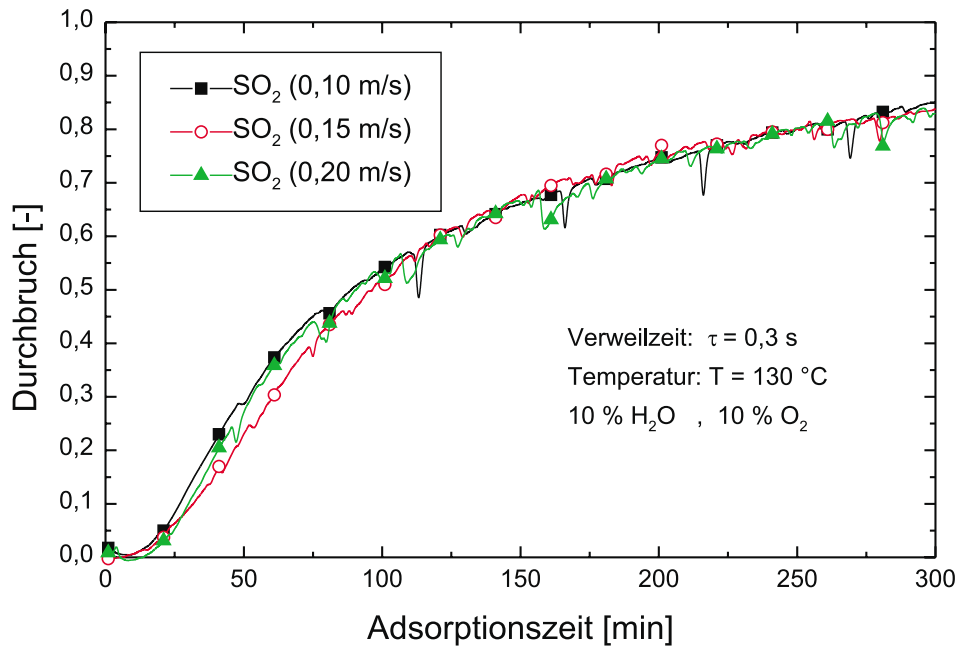


Abbildung 6.13: Messungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Adsorption von SO_2

die Strömungsgeschwindigkeit v so hoch, dass sich im Bereich der Filmdiffusion kein die Reaktion bestimmender Widerstand aufbaut.

6.4.5 Einfluss der Porendiffusion

Da bereits für die Adsorption von Chlorwasserstoff eine Beeinflussung durch die Pelletgröße feststellbar war, ist im Falle des Schwefeldioxids ebenfalls damit zu rechnen. Die Versuchsbedingungen zum Einfluss der Porendiffusion sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

Die Kurven in der Abbildung 6.14 zeigen, dass auch bei der Abscheidung von Schwefeldioxid die Porendiffusion einen starken Einfluss auf die erzielten Ergebnisse hat. Bei der kleinsten Pelletgröße (1,0-1,6 mm) setzt der SO_2 -Durchbruch nach 30 Minuten ein, während die beiden anderen Kurven sofort nach Zuschalten des Schwefeldioxids durchzubrechen beginnen.

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

SO ₂ -Konz. [mg/m ³]	Pelletgröße [mm]
800	1,0–1,6
800	2,0–2,5
800	3,15–4,0

Tabelle 6.9: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Porendiffusion auf die Adsorption von SO₂

Auffälligerweise laufen alle drei Kurven nach einer Versuchszeit von 225 Minuten bei dem gleichen Durchbruchwert von 0,7 zusammen. Da hierbei die Abscheidung des Schwefeldioxids durch das Freiwerden belegter aktiver Zentren bestimmt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Porendiffusion hierauf keinen nennenswerten Einfluss hat. Dieser Umstand lässt sich durch die Annahme erklären, dass die eingelagerte Schwefelsäure nahe bei den aktiven Zentren zu finden ist. Somit ist auch eine geringe Mobilität der Schwefelsäure auf der Oberfläche ausreichend, um die aktiven Zentren erneut zur Verfügung zu stellen.

6.4.6 Variation der Konzentration

Zur Untersuchung des Durchbruchverhaltens bei unterschiedlichen SO₂-Konzentrationen wurden Messungen im Bereich von 200 bis 1500 mg/m³ durchgeführt. Fünf Messkurven sind in der Abbildung 6.15 dargestellt. Innerhalb der Messdauer von 300 Minuten wird bei keiner der Kurven ein vollständiger Durchbruch erzielt. Der nach der Messzeit erreichte Durchbruch steigt, wie erwartet, mit der Eingangskonzentration an.

Eine größere Aussagekraft und ein interessantes Ergebnis liefern auch hier die Durchbruchkurven in Abhängigkeit von der kumulierten SO₂-Fracht in Abbildung 6.16.

Die Auftragung des SO₂-Durchbruchs gegen die gesammelte SO₂-Menge zeigt über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich eine weitgehende Übereinstimmung. Der Durchbruch hängt daher allein von der Schwefeldioxidmenge ab, die während der Versuchszeit die

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

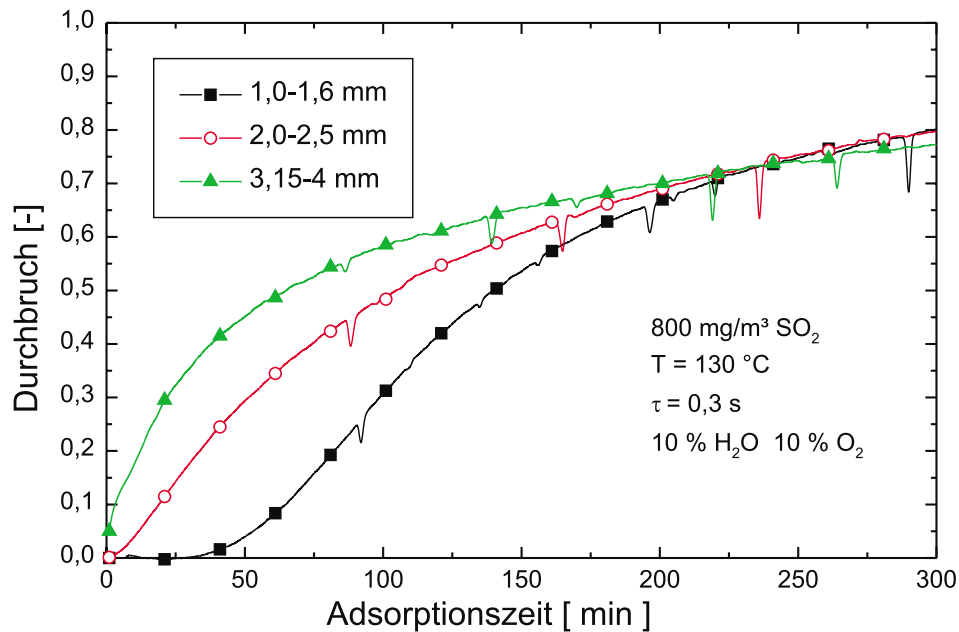


Abbildung 6.14: Messungen zum Einfluss der Korngröße auf die Adsorption von SO_2

SO_2 -Konz. [mg/m^3]	Pelletgröße [mm]	Schütthöhe [mm]	Verweilzeit [s]
200	1,0–2,0	30	0,3
400	1,0–2,0	30	0,3
600	1,0–2,0	30	0,3
1000	1,0–2,0	30	0,3
1500	1,0–2,0	30	0,3

Tabelle 6.10: Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der SO_2 -Konzentration

Schüttung durchströmt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem vorgestellten Mechanismus und den Untersuchungen im vorangegangenen Abschnitt. Im Gegensatz zum Chlorwasserstoff ist somit die erzielbare Beladung des Aktivkokses mit Schwefeldioxid (in Form von Schwefelsäure) nicht von der Eingangskonzentration abhängig.

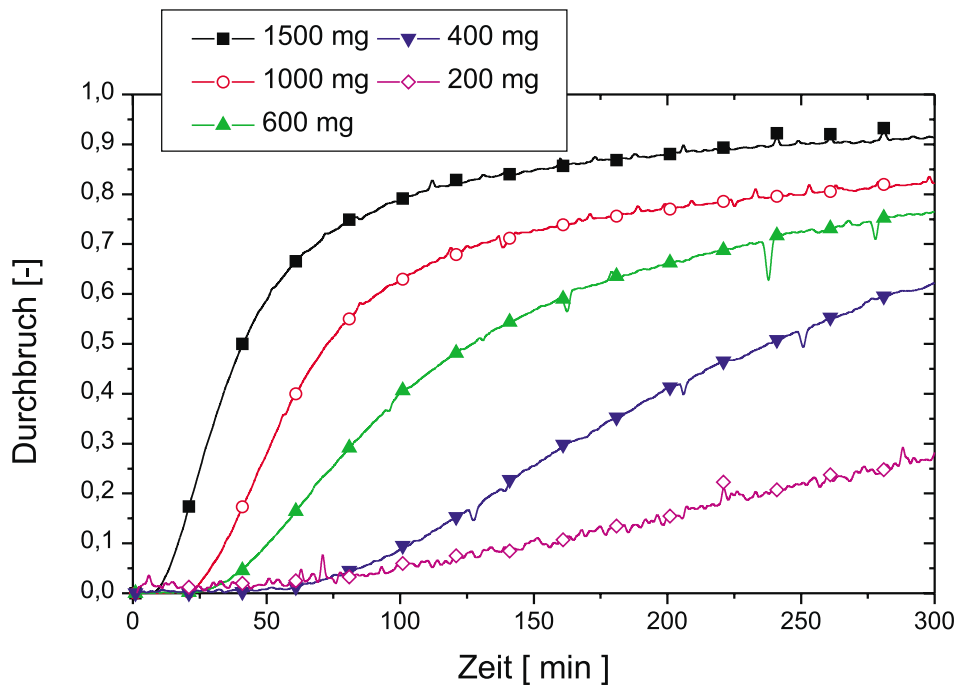


Abbildung 6.15: Durchbruchkurven von SO_2 bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen

6.4.7 Konzentrationsprofil von Schwefeldioxid

Die Versuche zur Bestimmung des SO_2 -Konzentrationsprofils wurden analog zur Vorgehensweise in Kapitel 6.3.5 durchgeführt.

Da das Schwefeldioxid an keiner Stelle in der Schüttung vollständig durchbricht, ist die Verbreiterung der Konzentrationsfront entlang der Schüttung deutlich ausgeprägter, als beim HCl-Profil. Die Steigung der HCl-Durchbruchskurven bleibt bei den unterschiedlichen Schütthöhen konstant, nur der Zeitpunkt des beginnenden Durchbruchs verschiebt sich mit zunehmender Schütthöhe nach hinten (vgl. Abbildung 6.7, S. 54). Im Gegensatz dazu nehmen die Steigungen der SO_2 -Durchbruchskurven mit zunehmender Bettlänge ab. Der erreichte Durchbruch verringert sich mit der Schütthöhe.

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

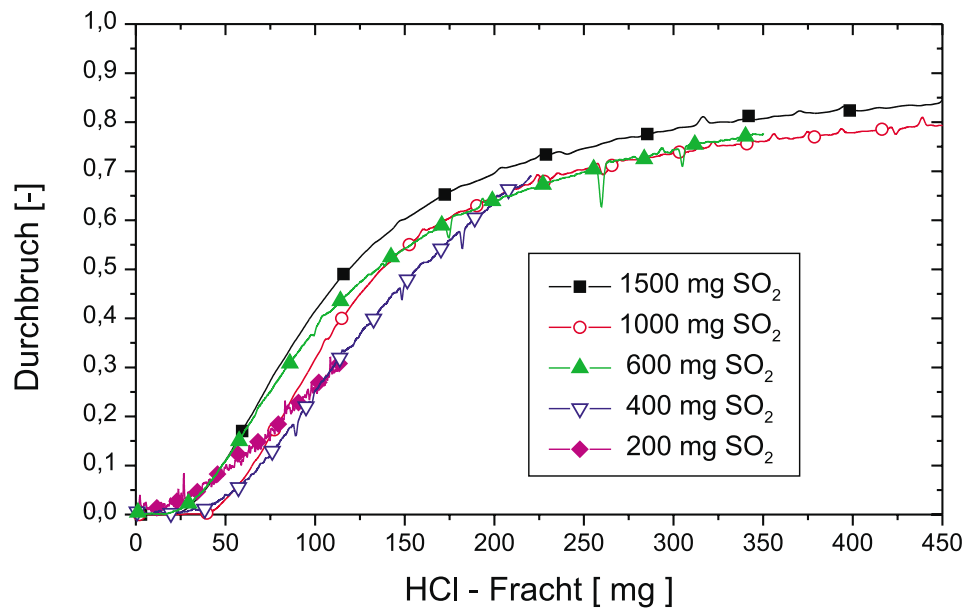


Abbildung 6.16: Auftragung der SO₂-Durchbruchskurven gegen die kumulierte SO₂-Fracht

6.5 Simultane Adsorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das BF-Uhde-Verfahren so weiter zu entwickeln, dass Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff in einem Verfahrensschritt aus Rauchgasen abgeschieden werden können. Da sich der mit Magnesiumoxid imprägnierte Aktivkoks gut bei der Adsorption von Chlorwasserstoff bewährt hat und auch die Abscheideleistung von Schwefeldioxid verbessert wurde, muss nun die simultane Adsorption beider Schadstoffe betrachtet werden.

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

SO ₂ -Konz. [mg/m ³]	Schütthöhe [mm]	τ [s]
1000	10	0,1
1000	20	0,2
1000	30	0,3
1000	40	0,4
1000	50	0,5

Tabelle 6.11: Versuchsbedingungen zur Aufnahme des SO₂-Konzentrationsprofils

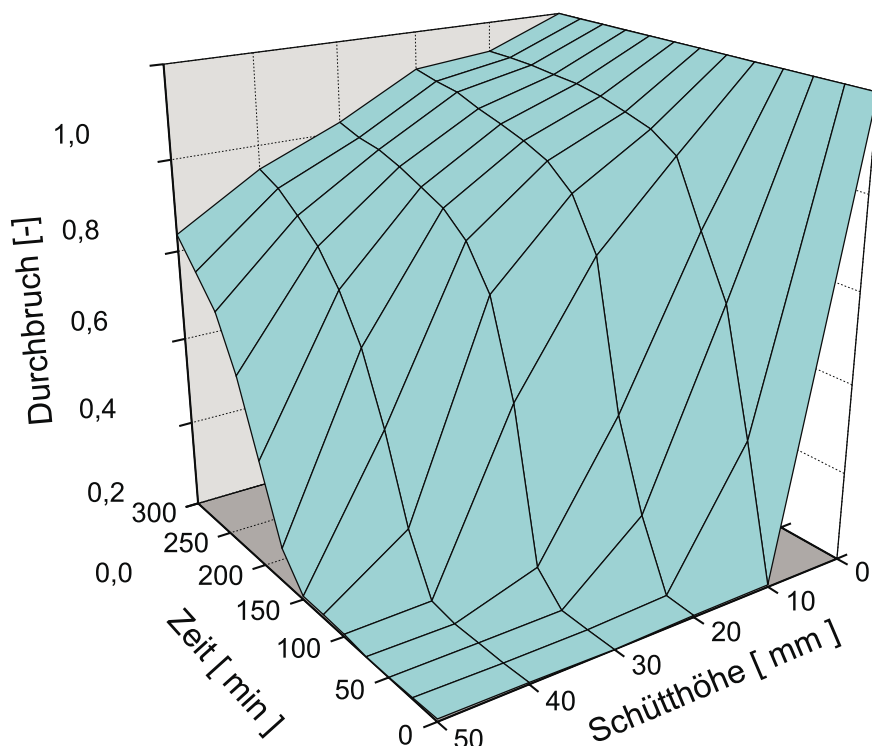


Abbildung 6.17: Durchbruch von SO₂ als Funktion der Schütthöhe und der Zeit

6.5.1 Einfluss von Chlorwasserstoff auf die Adsorption von Schwefeldioxid

Da das Magnesiumoxid die Abscheideleistung beider Schadstoffe erhöht, ist davon auszugehen, dass beide Gase Konkurrenten für die gleichen Adsorbatplätze sind. Dies bedeutet, dass sich die Kapazität des Aktivkohles zur Aufnahme von Schwefeldioxid im Vergleich zu den Versuchen ohne Chlorwasserstoff verringert. Da die Adsorbatmenge beider Einzelsubstanzen sehr stark von der jeweiligen Eingangskonzentration abhängt, wurden Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen durchgeführt. In der folgenden Versuchsreihe wurde bei konstanter SO_2 -Konzentration der HCl-Gehalt im Eingangsstrom variiert.

SO_2 [mg/m ³]	HCl [mg/m ³]	Molares Verhältnis $n(\text{HCl}) : n(\text{SO}_2)$	Adsorbierte SO_2 -Menge [mg]
1000	700	1,25 : 1	153,3
1000	570	1,00 : 1	166,5
1000	325	0,57 : 1	190,5
1000	285	0,50 : 1	193,9
1000	0	0,00 : 1	232,4

Tabelle 6.12: Versuche zum Einfluss von HCl auf die Adsorption von SO_2

Wie in der Abbildung 6.18 dargestellt, beeinflusst die Anwesenheit von Chlorwasserstoff die Adsorption von Schwefeldioxid. Durch den HCl-Anteil wird der Beginn des Durchbruches zu kürzeren Zeiten hin verschoben. Die Durchbruchskurven verlaufen steiler und erreichen um ca. 10 % höhere Endwerte. Auffällig ist, dass das Verhältnis HCl: SO_2 nur einen geringen Effekt auf den erzielten Durchbruch von Schwefeldioxid aufweist. Bei Verhältnissen von 0,5:1 bis 0,66:1 verlaufen die Durchbruchskurven von Schwefeldioxid nahezu identisch. Bei hohen HCl-Anteilen (1:1 und 1,25:1) beginnt der Durchbruch etwas früher. Ein vollständiger Durchbruch von Schwefeldioxid wurde in keinem der Versuche festgestellt. In Abbildung 6.19 sind die erzielten Adsorbatmengen (als SO_2 gerechnet) gegen das HCl: SO_2 -Verhältnis aufgetragen.

Die abgeschiedenen Mengen nehmen nahezu linear mit zunehmenden Chlorwasserstoffgehalt ab.

6.5.2 Einfluss von Schwefeldioxid auf die Adsorption von Chlorwasserstoff

Entsprechend der Vorgehensweise im vorangegangenen Abschnitt wurde eine Messreihe zum Einfluss von verschiedenen Schwefeldioxid -Anteilen im Rauchgas auf die Adsorption von Chlorwasserstoff durchgeführt.

Die in Tabelle 6.13 eingetragenen Adsorbatmengen entsprechen den Mengen Chlorwasserstoff, die bis zum vollständigem Durchbruch adsorbiert wurden.

Die Auswirkungen der Anwesenheit von Schwefeldioxid auf die Adsorption von Chlorwasserstoff sind deutlich stärker, als im umgekehrten Fall (s. Abbildung 6.20). Die Durch-

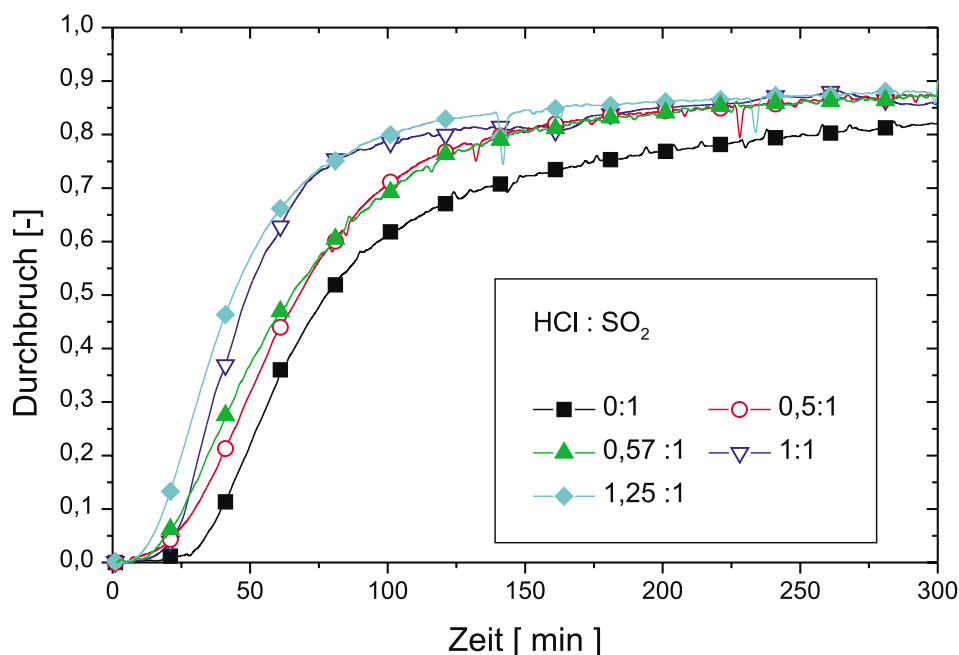


Abbildung 6.18: SO₂-Durchbruch bei steigendem HCl:SO₂-Verhältnis

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

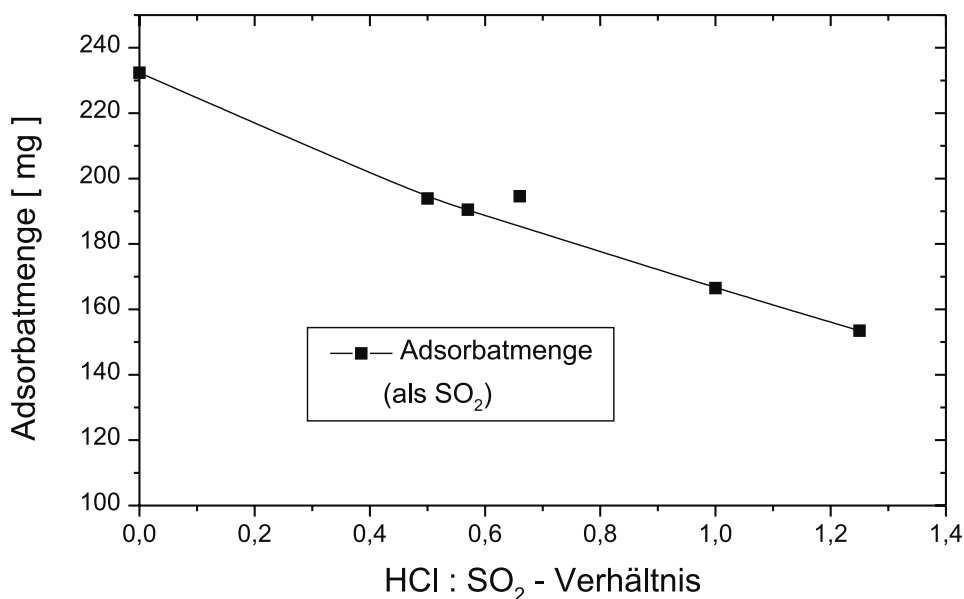


Abbildung 6.19: SO₂-Adsorbatmenge in Abhängigkeit des HCl:SO₂-Verhältnisses

SO ₂ [mg/m ³]	HCl [mg/m ³]	Molares Verhältnis n(SO ₂) : n(HCl)	Adsorbierte HCl-Menge [mg]	Durchbruchzeit [min]
1000	570	1,00 : 1	61,5	114
660	570	0,66 : 1	103,6	162
500	570	0,50 : 1	128,8	255
0	570	0,00 : 1	166,5	300

Tabelle 6.13: Versuche zum Einfluss von SO₂ auf die Adsorption von HCl

bruchskurven beginnen mit zunehmendem SO₂-Anteil früher und verlaufen deutlich steiler. Nach Erreichen des vollständigen Durchbruchs steigt die Chlorwasserstoff-Austrittskonzentration noch etwas an, gleichbedeutend mit der Verdrängung eines Teils der adsorbierten HCl-Menge.

Auch die Auftragung der erzielten Adsorbatmenge gegen das SO₂:HCl-Verhältnis in Abbildung 6.21 zeigt eine lineare Abnahme mit steigendem Verhältnis.

6.5.3 Verdrängung von Chlorwasserstoff durch Schwefelsäure

Entscheidend für die Einsatzfähigkeit des vorgestellten Verfahrens ist die Möglichkeit, bei der simultanen Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff die Verdrängung von Chlorwasserstoff durch die sich bildende Schwefelsäure zu verhindern. In den Versuchen zur Simultanadsorption hat sich gezeigt, dass ein Teil des Chlorwasserstoffs weiterhin durch die Schwefelsäure substituiert wird. Um zu überprüfen, ob der gesamte Chlorwasserstoff verdrängt werden kann, wurde in einem Experiment zunächst nur Chlorwasserstoff in der Aktivkoksschüttung adsorbiert. Nach Erreichen des Durchbruchs wurde der Chlorwasserstoff abgeschaltet, und im Anschluss eine äquimolare Menge Schwefeldioxid aufgegeben.

Die Abbildung 6.22 zeigt, dass nach dem Zuschalten des Schwefeldioxid ein Teil des Chlorwasserstoffs verdrängt wird. Im ersten Abschnitt des Versuches wurden 168 mg Chlorwasserstoff adsorbiert. Im zweiten Teil verdrängt die sich bildende Schwefelsäure insgesamt 68 mg HCl. Der größere Teil des Chlorwasserstoffs verbleibt jedoch weiterhin als Adsorbat in

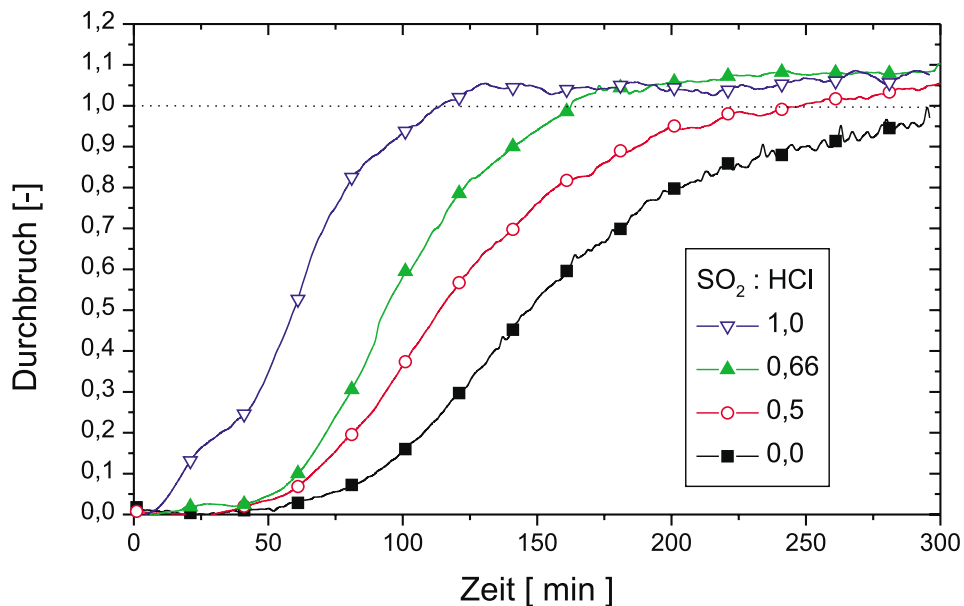


Abbildung 6.20: HCl-Durchbruch bei variiertem SO₂:HCl-Verhältnis

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

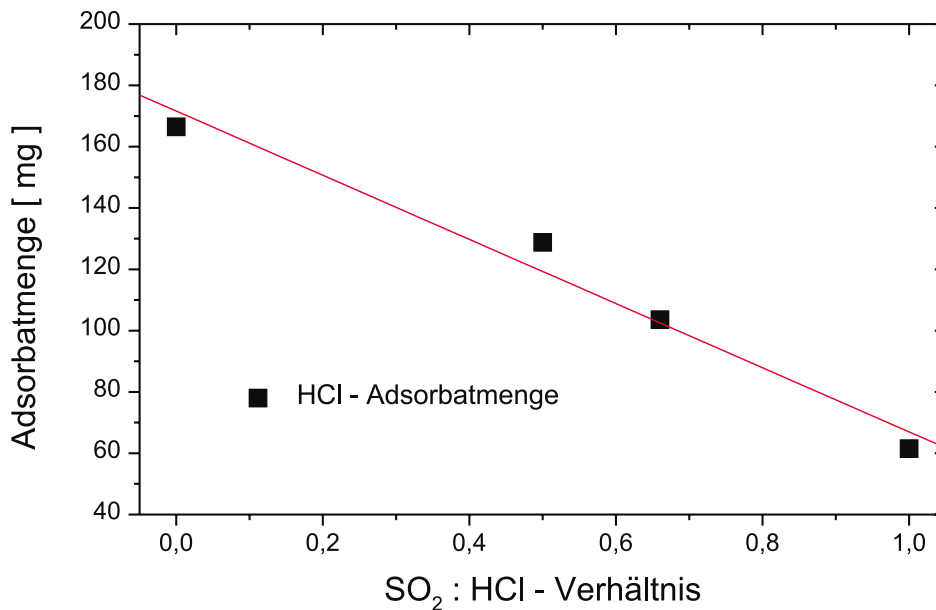


Abbildung 6.21: HCl-Adsorbatmenge in Abhängigkeit des SO₂:HCl-Verhältnisses

der Schüttung.

Die gleiche Versuchsanordnung wurde anschließend mit undotiertem Aktivkoks wiederholt (Abbildung 6.23). Im ersten Versuchsabschnitt wurden 570 mg/m³ Chlorwasserstoff aufgegeben. Der Durchbruch erfolgte nach 58 Minuten, die abgeschiedene HCl-Menge betrug hierbei 19,2 mg. Nach 90 Minuten wurden 1000 mg/m³ Schwefeldioxid zugeschaltet. Die Kurve verläuft analog zu dem vorangegangenen Versuch sehr steil, und beginnt früh mit dem Durchbruch. Während der Versuchszeit wurden mit 18,7 mg der komplette Chlorwasserstoff desorbiert.

Das Ergebnis der Versuche lässt darauf schließen, dass zur Adsorption von Chlorwasserstoff mehrere Arten von Adsorbatplätzen zur Verfügung stehen, die den Chlorwasserstoff unterschiedlich stark binden.

Der fest gebundene Chlorwasserstoff beeinträchtigt die Abscheidung von Schwefeldioxid.

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

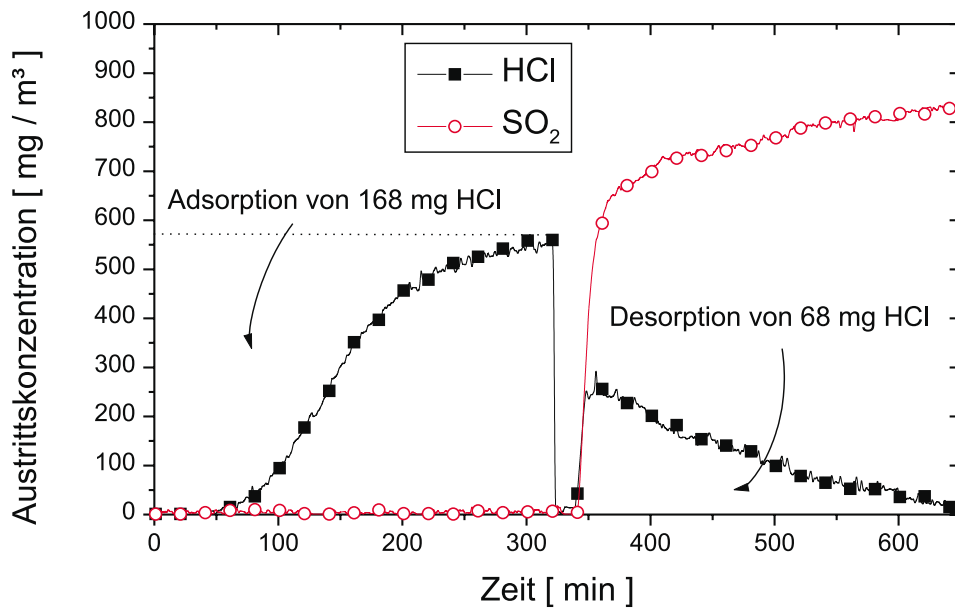


Abbildung 6.22: Verdrängung von HCl durch SO₂

In Abbildung 6.24 ist die SO₂-Durchbruchskurve aus dem ersten Verdrängungsversuch zwei weiteren Kurven gegenübergestellt. Die zweite Kurve wurde durch die simultane Adsorption von Schwefeldioxid mit einer äquimolaren Menge Chlorwasserstoff erhalten, die dritte entspricht einem Versuch ohne Chlorwasserstoff.

Der Durchbruch setzt bei der Kurve aus dem Verdrängungsversuch sofort nach dem Aufschalten des Schwefeldioxids ein. Die Steigung ist sehr steil, bereits nach 25 Minuten setzt die durch das Schwefelsäure-Gleichgewicht bestimmte Phase ein. Im Falle der parallelen Adsorption von Chlorwasserstoff setzt der Durchbruch nach 11 Minuten ein. Die Kurve steigt langsamer an und liegt zwischen der Kurve aus dem Verdrängungsversuch und der dritten Kurve, die ohne den Einfluss von Chlorwasserstoff aufgenommen wurde. Bei ihr setzt der Durchbruch nach 22 Minuten Versuchszeit ein.

Interessanterweise laufen alle drei Kurven nach ca. 200 Minuten zusammen und erreichen nach Beendigung der Versuchszeit von 300 Minuten den gleichen Endwert. Das Schwefelsäure-

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

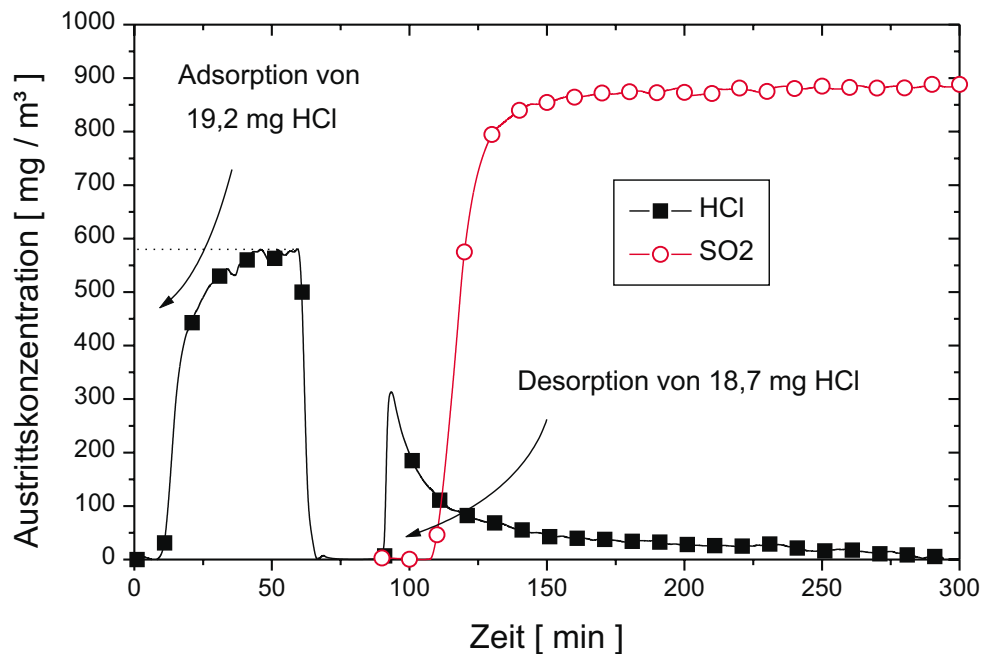


Abbildung 6.23: Verdrängung von HCl durch SO₂ auf undotiertem Aktivkoks

Gleichgewicht wird demnach nicht durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff (in der Gasphase oder als Adsorbat) gestört. Die innerhalb der Versuchszeit erreichten Adsorbatmengen verdeutlichen den Unterschied, der durch den Chlorwasserstoff hervorgerufen wird.

	Verdrängungsversuch	HCl parallel	reines SO ₂
Beginnender Durchbruch	1 min	11 min	22 min
Adsorbatmenge (als SO ₂)	150 mg	169 mg	225 mg

Tabelle 6.14: Vergleich der Adsorption von SO₂

6 Adsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff

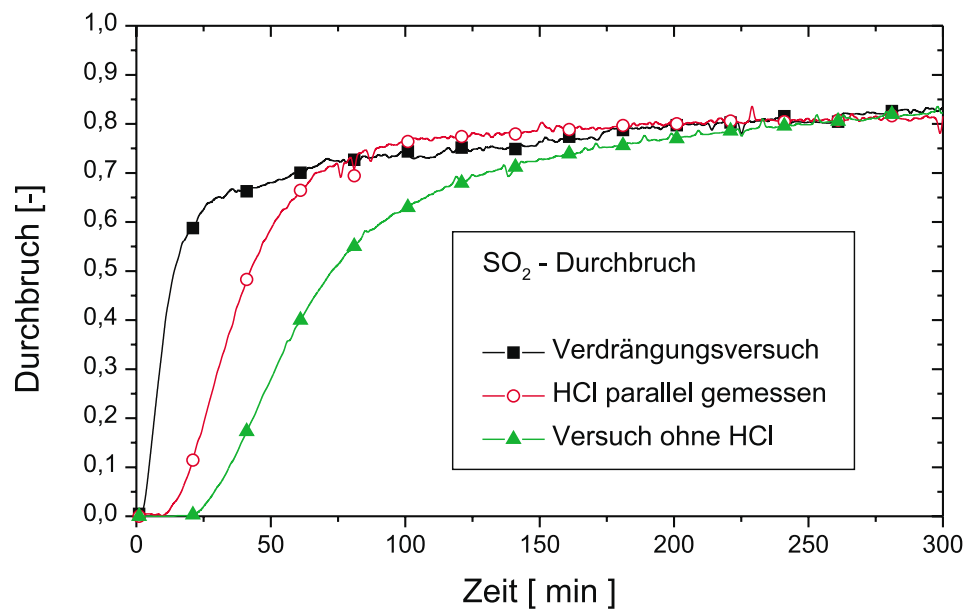


Abbildung 6.24: Durchbruchkurven von SO_2 bei Verdrängung von HCl, Simultanadsorption mit HCl sowie ohne HCl

7 Modellierung der Durchbruchskurven

7.1 Bilanzgleichungen zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen

7.1.1 Massenbilanz

Technische Adsorber bestehen, wie die Versuchsanlage, aus einer ungeordneten Schüttung des Adsorbens in einem Strömungsrohr. Da das Adsorbens nur eine endliche Kapazität zur Stoffaufnahme besitzt, zeigt der Reaktor das instationäre Verhalten eines absatzbetriebenen Reaktors. Die Massenbilanz des Adsorbers entspricht somit der eines instationären Strömungsreaktors. Die zeitliche Änderung $\partial c_i / \partial t$ der Komponente i am Ausgang des Reaktors setzt sich aus drei Termen zusammen: Der durch die Schüttung strömenden Stoffmenge $\partial(v_f \cdot c_i) / \partial z$, der durch Diffusion transportierten Menge $-D_{ax} \cdot \partial^2 c_i / \partial z^2$ sowie der adsorbierten Stoffmenge $\partial q / \partial t$. Die Strömungsgeschwindigkeit v_f entspricht der effektiven Geschwindigkeit des Fluids durch den Hohlraum der Schüttung. Mit dem Hohlraumanteil ϵ im Festbett und der Leerrohrgeschwindigkeit v_0 ergibt sich $v_f = v_0 / \epsilon$. Die Massenbilanz der gasförmigen Komponente i lautet:

7 Modellierung der Durchbruchskurven

$$-\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{\frac{\partial(v_f \cdot c_i)}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}}_{\text{Dispersion}} + \underbrace{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}}_{\text{Reaktion}} \quad (7.1)$$

Der Strömungsterm kann nach der Produktregel in zwei Differentiale aufgeteilt werden:

$$\frac{\partial(v_f \cdot c_i)}{\partial z} = v_f \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} + c_i \cdot \frac{\partial v_0 / \varepsilon}{\partial z} \quad (7.2)$$

Die Größe $\partial v_0 / \partial z$ entspricht der Änderung des Volumenstroms und damit der Geschwindigkeit durch den Übertritt von Teilchen von der fluiden in die feste Phase. Ist die Konzentration des adsorbierten Stoffs klein, so ändert sich das Gasvolumen nur minimal, der Term kann daher vernachlässigt werden.

Der Reaktionsterm $c_s \cdot \partial q / \partial t$ kann bei Kenntnis der Adsorptionsisotherme und der Diffusionseffekte für das Einzelkorn ermittelt und über die gesamte Schüttung bestimmt werden.

7.1.2 Energiebilanz

Bei Adsorptionsprozessen werden Energien im Bereich von 20-400 kJ/mol frei, die zu einer Temperaturänderung in der Schüttung führen können. Die Temperaturänderung ist somit direkt mit der Konzentrationsänderung in der Schüttung gekoppelt. Neben der Adsorptionsenthalpie ΔH_{Ad} setzt sich die Differentialgleichung zur Beschreibung der Temperaturänderung aus weiteren Termen zusammen. Zu dem Wärmetransport durch Konvektion und Wärmeleitung (in der fluiden Phase) wird Energie über die Reaktorwand eingebracht.

Bei der Erstellung der Massenbilanz wurde der Reaktionsraum zur Vereinfachung als einphasiges Kontinuum betrachtet. Nach Kast kann auch bei den vorliegenden Bedingungen davon ausgegangen werden, dass die Fluid- und Partikeltemperatur praktisch gleichzusetzen sind, $T_f = T_s$ [KAS-88b]. Für die Temperatur im Reaktor gilt somit:

$$-\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \underbrace{\rho_f c_{p_f} \cdot \frac{\partial v_f T_f}{\partial z}}_{\text{Konvektion}} - \underbrace{\lambda_{ax} \cdot \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2}}_{\text{Wärmeleitung}} - \underbrace{\Delta H_{Ads} \rho_s \cdot \frac{\partial q}{\partial t}}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\frac{4\alpha_w}{D\varepsilon} \cdot (T_f - T_w)}_{\text{Wärmeübergang}} \quad (7.3)$$

Die Umsätze im Versuchsreaktor liegen im Bereich von wenigen $\mu\text{g/s}$. Die freiwerdenden Energiemengen sind zu gering, um zu einer nennenswerten Temperaturerhöhung im Reaktor zu führen. Daher wurde im Folgenden auf eine Berücksichtigung der Energiebilanz verzichtet. Gestützt wird diese Vereinfachung von den Beobachtungen von Both, deren Versuche mit einer um den Faktor zehn größeren Anlage bei insgesamt drei Temperaturmessstellen isotherm verliefen [BOT-98].

7.2 Modellierung der Adsorption nach dem Rosen-Modell

Die Aufstellung der Massen- und Energiebilanz des instationären Strömungsrohres führt zu gekoppelten partiellen Differenzialgleichungen (DGL). Auch bei der Annahme einer isothermen Reaktionsführung, ohne die Berücksichtigung der Energiebilanz, verbleibt eine partielle DGL 2. Ordnung. Da die Entkopplung der Zeit- und Ortsabhängigkeit nicht möglich ist, kann keine allgemein gültige analytische Lösung formuliert werden. Für Sonderfälle, die gewisse Vereinfachungen der Gleichungen erlauben, sind analytische Lösungen bekannt. Eine dieser Lösungen wurde von Rosen vorgestellt [ROS-52, ROS-54]. Ihre Voraussetzungen erlauben die Anwendung auf die Adsorption von Chlorwasserstoff sowie auf die sauerstofffreie Adsorption von Schwefeldioxid.

7.2.1 Das Rosen Modell

Zur Lösung der Massenbilanz wurden von Rosen folgende Vereinfachungen angenommen:

1. isotherme Reaktionsführung

7 Modellierung der Durchbruchkurven

2. ideale Kolbenströmung: konstante Strömungsgeschwindigkeit, Vernachlässigung der axialen Dispersion
3. konstante Stofftransportgeschwindigkeit in den Poren
4. kugelförmiges, gleichförmiges Adsorbens
5. lineare Sorptionsisotherme

Die Bedingung der isothermen Reaktionsführung kann, wie oben beschrieben, für den Versuchsreaktor als erfüllt angesehen werden. Aufgrund der im Vergleich zum gesamten Volumenstrom geringen Umsätze ist die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit minimal und vernachlässigbar. Die Strömungsgeschwindigkeit führt mit 0,1 m/s im Leerrohr zu turbulenter Strömung, so dass die axiale Dispersion vernachlässigt werden kann. Da die Porenradienverteilung des Aktivkokses sehr eng ist, kann innerhalb des Pellets von konstanten Bedingungen für den diffusiven Stofftransport ausgegangen werden.

Die anhand der Voraussetzungen geänderte Gleichung 7.1 lautet somit:

$$-\frac{\partial c_i}{\partial t} = v_f \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot c_s \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (7.4)$$

Mit der Näherung $\bar{q} = K \cdot c_i$ ergibt sich die mittlere Beladung des Pellets mit dem Radius $r = R_p$ zu:

$$\bar{q} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} K c_i dr \quad (7.5)$$

Die Konzentration im Inneren des Pellets wird durch die Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten bestimmt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (7.6)$$

7 Modellierung der Durchbruchkurven

Die Beziehung zum Stoffübergang an der Grenzfläche Gasphase-Pellet koppelt zugleich die Gleichungen 7.5 und 7.4:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3}{k}(c_i - c_{i,R}) \quad (7.7)$$

Die exakte Lösung des Gleichungssystems lautet:

$$\frac{c_i}{c_0} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp[-\eta H_1^*] \sin[2\lambda^2 \tau / 15 - \eta H_2^*] \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (7.8)$$

$$\eta = \frac{15D_{eff}}{R_p^2} \left(\frac{KL}{u} \right) \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$$

$$\tau = \frac{15D_{eff}}{R_p^2} \left(t - \frac{L}{u} \right)$$

$$H_1^* = \frac{H_1 + \omega(H_1^2 + H_2^2)}{(1 + \omega H_1)^2 + (\omega H_2)^2}$$

$$H_2^* = \frac{H_2}{(1 + \omega H_1)^2 + (\omega H_2)^2}$$

$$\omega = \frac{D_{eff} K \beta}{R_p}$$

$$H_1 = \frac{\lambda[\sinh(2\lambda) + \sin(2\lambda)]}{[\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)]} - 1$$

$$H_2 = \frac{\lambda[\sinh(2\lambda) + \sin(2\lambda)]}{[\cosh(2\lambda) - \cos(2\lambda)]}$$

Diese komplexe Lösung lässt sich vereinfachen. Mit hinreichend großer Bettlänge L ergibt sich als asymptotische Näherung für den Durchbruch:

7 Modellierung der Durchbruchskurven

$$\frac{c_i}{c_0} = \frac{1}{2} + \left[1 + \operatorname{erf} \frac{3U/2V - 1}{2 \left(\frac{\omega}{V} \right)^{0,5}} \right] \quad (7.9)$$

$$U = \frac{2D_{eff}(t - L/u)}{R_p^2}$$

$$V = \frac{3D_{eff}KL}{uR_p^2} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)$$

Die beiden dimensionslosen Parameter U und V entsprechen der dimensionslosen Kontaktzeit (U) bzw. Bettlänge (V). Für Werte von $V > 50$ ist die Abweichung zur exakten Lösung unterhalb 1%.

7.2.2 Modellierung der Chlorwasserstoffadsorption

Ermittlung der Reaktionsparameter

Für die Berechnung von Durchbruchskurven mit dem Rosen-Modell müssen drei Parameter ermittelt werden. Neben der Steigung der Adsorptionsisothermen dc_{Ads}/dc_f sind der effektive Diffusionskoeffizient im Pellet und der Stoffübergangskoeffizient β zu bestimmen.

Die allgemeine Lösung von Rosen setzt eine Sorptionsisotherme mit konstanter Steigung dc_{Ads}/dc_f voraus. Das Durchbruchsverhalten ist somit nicht von der Eingangskonzentration des Adsorptivs abhängig. Wie im Kapitel 6.3.6, S. 55 dargestellt, ist diese Bedingung bei der Adsorption von Chlorwasserstoff nicht erfüllt. Die Form der Durchbruchskurven und die abgeschiedene HCl-Menge sind von der Eingangskonzentration abhängig. Die in Abbildung 6.8 dargestellte Adsorbatmenge als Funktion der Eingangskonzentration stellt eine Isotherme dar, die durch einen Exponential-Ansatz nach Freundlich beschrieben werden kann.

Mit dem Ansatz $c_{Ads} = A \cdot c_i^B$ lassen sich Werte für die Konstanten A und B ermitteln. Die so erhaltene Funktion ermöglicht es, einen analytischen Ausdruck für die Steigung der Adsorptionsisotherme zu bestimmen:

7 Modellierung der Durchbruchkurven

$$c_{Ads}(c_{HCl}) = A \cdot c_{HCl}^B \quad (7.10)$$

$$\frac{\partial c_{Ads}}{\partial c_{HCl}} = 1750 \cdot c_{HCl}^{-0,5} \quad (7.11)$$

Der Stofftransport im Inneren des Adsorbenskorns setzt sich als Summe aus unterschiedlichen Anteilen zusammen. Neben der Molekulardiffusion in Makroporen treten zusätzlich Oberflächen- und Poreneffekte auf. Die Auswahl des jeweils gültigen Diffusionsmechanismus richtet sich nach dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge zum Porenradius. In Poren, deren Durchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge Λ der Gaspartikel sind, tritt bedingt durch die Kollisionsrate mit den Porenwänden vornehmlich Knudsen-Diffusion in den Vordergrund.

$$\Lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (7.12)$$

Der effektive Stoßdurchmesser σ ist eine Funktion des zweiten Virialkoeffizienten. Für Chlorwasserstoff ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von $\Lambda=63,6$ nm bei einer Temperatur von 130 °C. Der häufigste Porenradius des vorliegenden Aktivkokes ist nach Kapitel 5 mit 0,56 nm im (sub-)mikroporösen Bereich und deutlich kleiner als Λ . Für die Modellierung wurde davon ausgegangen, dass der Stofftransport im Innern der Pellets nur nach dem Knudsen-Mechanismus abläuft.

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient ist nach Kauzmann eine Funktion des Porenradius, der Molmasse sowie der Temperatur [KAU-66].

$$D_k = \frac{2}{3}r_p \cdot \sqrt{\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)} \quad (7.13)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β bleibt, wie in Kapitel 6.3.2, S. 46 berichtet, über den gesamten gemessenen Bereich konstant. Sein Wert wurde als variabler Parameter bei der Modellierung angepasst.

7 Modellierung der Durchbruchkurven

Modellierung bei unterschiedlichen HCl-Konzentrationen

Die Modellierung der Durchbruchkurven von Chlorwasserstoff in Abhängigkeit von der Eintrittskonzentration c_0 in das Festbett wurde mithilfe der Näherungslösung (Gleichung 7.9) durchgeführt. Die Bestimmung der Reaktionsparameter erfolgte wie im vorangehenden Kapitel beschrieben (Tabelle 7.1).

Diffusionskoeffizient	D	1,65	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Pelletradius	R_p	0,001	m
Bettlänge	h	0,03	m
Leerrohrströmungsgeschw.	\vec{u}	0,1	m/s
Hohlraumfaktor	ϵ	0,636	
Stoffübergangskoeffizient	β	0,03	m/s

Tabelle 7.1: Versuchsbedingungen

Zur Ermittlung des Stoffübergangskoeffizienten β wurde ein Startwert abgeschätzt, und dieser durch Anpassung an alle Messdaten optimiert.

Der Vergleich der errechneten mit den gemessenen Durchbruchkurven ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Grafik zeigt den gemessenen HCl-Durchbruch bei unterschiedlichen Konzentrationen (gepunktet) und die errechneten Kurven als durchgezogene Linien. Die Übereinstimmung mit den Messkurven ist besonders bei hohen HCl-Konzentrationen sehr gut.

Modellierung bei unterschiedlicher Schütthöhe

Zur Erstellung eines Konzentrationsprofils von Chlorwasserstoff wurden bei konstanter Eingangskonzentration Durchbruchkurven unter Variation der Schütthöhe aufgenommen. Die Berechnung dieser Kurven gelang bei Übernahme der bekannten Reaktionsparameter für die Eingangskonzentration von 1000 mg/m^3 und der Vorgabe der entsprechenden Schütthöhe. Wie in Abbildung 7.2 dargestellt, kann auch die Variation der Schütthöhe durch die Anwendung des Rosen-Modells sehr gut beschrieben werden.

7 Modellierung der Durchbruchskurven

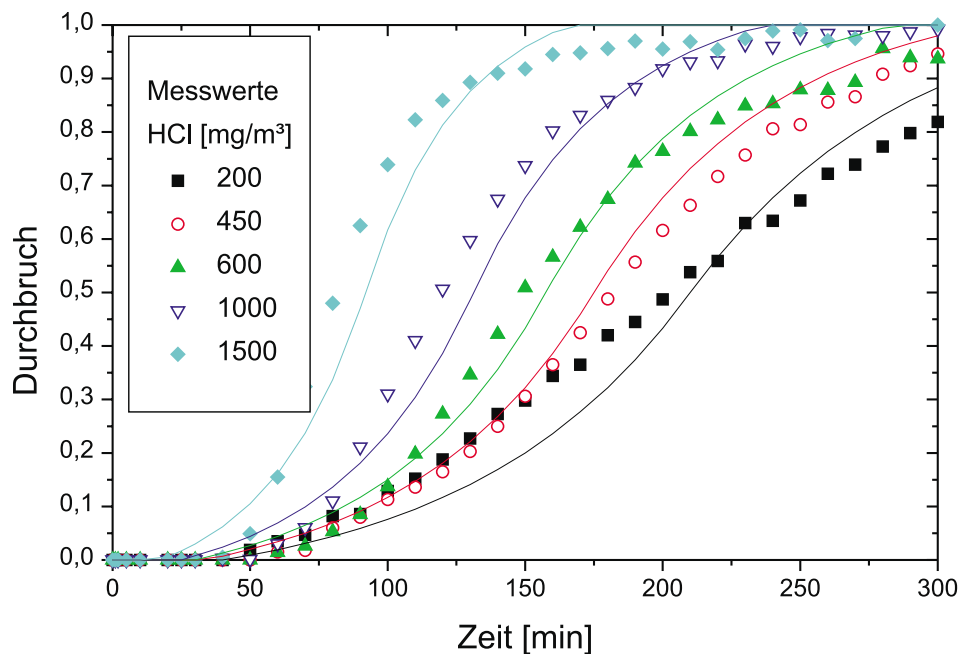


Abbildung 7.1: Vergleich von Messwerten (gepunktet) mit nach Rosen berechneten Kurven (durchgezogen) bei unterschiedlicher Eingangskonzentration

7.3 Modellierung der Simultanadsorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

7.3.1 Erstellung des Differentialgleichungssystems

Die Massenbilanz für eine Komponente i (Gleichung 7.1) muss zur Berechnung der Simultanadsorption von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff auf zwei Komponenten erweitert werden. Des Weiteren müssen die Differentialgleichungen die gemachten Beobachtungen wiedergeben:

- Die Adsorption von Chlorwasserstoff lässt sich durch eine Differentialgleichung für ein instationäres Strömungsrohr beschreiben.

7 Modellierung der Durchbruchskurven

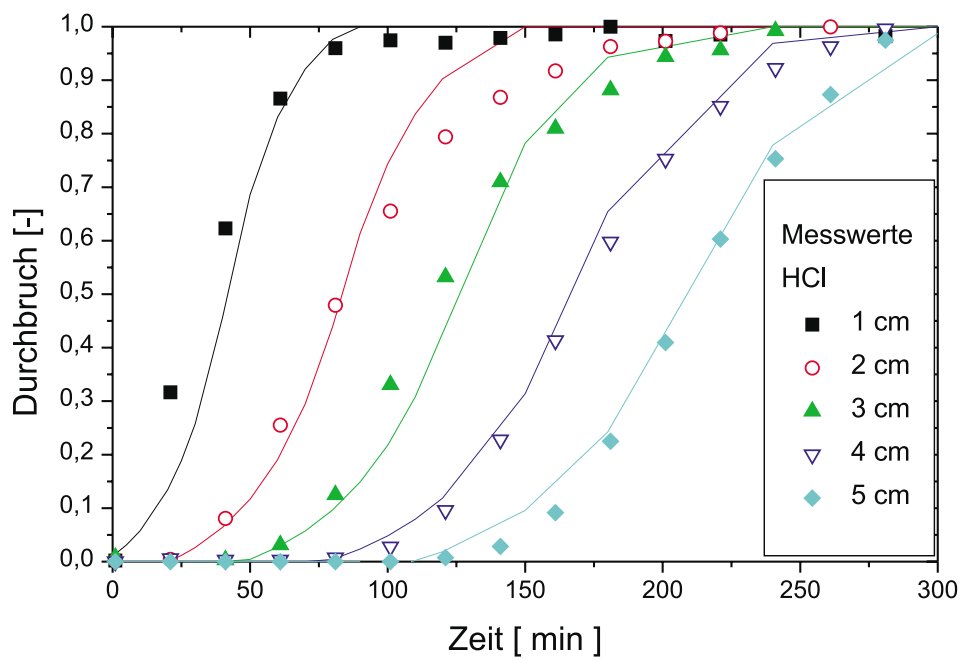


Abbildung 7.2: Vergleich von Messwerten mit nach Rosen berechneten Kurven bei unterschiedlicher Schütthöhe

7 Modellierung der Durchbruchskurven

- Für die sorptionskatalytische Abscheidung von Schwefeldioxid muss das Freiwerden einer limitierten Anzahl aktiver Zentren durch die mobilisierte Schwefelsäure berücksichtigt werden.
- Ein Teil des adsorbierten Chlorwasserstoffs wird durch die mobilisierte Schwefelsäure verdrängt.

Zunächst muss für jede Komponente eine Massenbilanz erstellt werden. Für den Reaktionsterm $\partial q/\partial t$ wurde hierbei folgender kinetischer Ansatz gewählt: $\partial q_i/\partial t = k_i \cdot \Gamma_{\square}[i]$. Der Wert für die Ausgangskonzentration an leeren Adsorbatplätzen $\Gamma_{\square}(0)$ entstammt hierbei der maximal erzielten Beladung des Adsorbens. Dieser rein kinetische Ansatz behandelt die Adsorbensschüttung als homogenes Kontinuum, wodurch die Anzahl der zu lösenden Gleichungen deutlich verringert wird.

Eine weitere Vereinfachung wurde bei der sorptionskatalytischen Abscheidung von Schwefeldioxid zu Schwefelsäure gemacht. Da die Konzentrationen der Reaktionspartner, Sauerstoff und Wasserdampf, im großen Überschuss vorliegen, wurde ihre Konzentration als quasi-stationär angesehen. Die Reaktionskonstante k_{SO_2} umfasst somit den gesamten Satz von Einzelreaktionen, die nach dem Mechanismus der Reaktion nacheinander ablaufen.

Der Mobilisierung der Schwefelsäure, und dem damit verbundenen Freiwerden aktiver Zentren wurde mit einer weiteren DGL Rechnung getragen. Die letzte Gleichung beschreibt die Verdrängung des sorbierten Chlorwasserstoffs durch die freie Schwefelsäure.

7 Modellierung der Durchbruchkurven

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[HCl]}{\partial t} &= \vec{u} \frac{\partial[HCl]}{\partial x} - D_{ax,HCl} \frac{\partial^2[HCl]}{\partial x^2} \\
&\quad - k_{HCl}[HCl]_x \cdot \Gamma_{\square,x} + k_{verdr} \Gamma_{HCl} \cdot [H_2SO_4]_x \\
\frac{\partial[SO_2]}{\partial t} &= \vec{u} \frac{\partial[SO_2]}{\partial x} - D_{ax,SO_2} \frac{\partial^2[SO_2]}{\partial x^2} - k_{SO_2}[SO_2]_x \cdot \Gamma_{\square,x} \\
\frac{\partial \Gamma_{\square}}{\partial t} &= -k_{HCl}[HCl]_x \cdot \Gamma_{\square,x} - k_{SO_2}[SO_2]_x \cdot \Gamma_{\square,x} + k_{des} \Gamma_{H_2SO_4,x} \\
\frac{\partial[H_2SO_4]}{\partial t} &= k_{des} \Gamma_{H_2SO_4,x} - k_{verdr} \Gamma_{HCl,x} \cdot [H_2SO_4]_x
\end{aligned} \tag{7.14}$$

Eine geschlossene, analytische Lösung dieses Systems von vier miteinander gekoppelten partiellen Differentialgleichungen ist nach heutigem Kenntnisstand nicht möglich. Eine Lösung mit einer Anpassung an gemessene Werte ist nur auf numerischem Wege möglich.

7.3.2 Lösen der DGLs mit Presto Kinetics

Zur numerischen Lösung des DGL-Systems stand eine Testversion des Programmpakets *Presto Kinetics* zur Verfügung. Das Programmpaket enthält einen Gleichungslöser für einen Satz von DGLs, die zur Beschreibung chemischer Reaktionen sowie von Transportphänomenen geeignet sind [PRE-00a]. Die Erstellung komplexer Gleichungssysteme wird durch Auswahl und Kopplung der einzelnen Module ermöglicht. Das vorgestellte System wurde nach diesem Baukastenprinzip erstellt.

Für die Komponenten Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid wurde jeweils eine Transportgleichung für ein instationäres Strömungsrohr erstellt. Durch die Kopplung mit definierten Reaktionstermen entsteht ein den aufgestellten Differentialgleichungen entsprechendes Gleichungssystem. Die Reaktionsterme sind bei der Aufstellung des Gleichungssystems von zentraler Bedeutung, da sich durch sie die Kopplungen der einzelnen Größen miteinander definieren. Neben den beiden gasförmigen Komponenten Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

7 Modellierung der Durchbruchkurven

wurden freie Schwefelsäure und leere Ankerplätze (Γ_{\square}) im Adsorbens als an der Reaktion teilnehmende Komponenten definiert. Auf eine Unterscheidung der verschiedenen Ankerplätze musste aufgrund der bereits vorhandenen Komplexizität des Gleichungssystems verzichtet werden.

Das zu lösende Differentialgleichungssystem ist wie folgt aufgebaut:

- Zuerst wurden die Transportgleichungen (Konvektion und axiale Dispersion) für Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid aufgestellt:

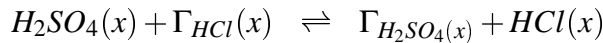
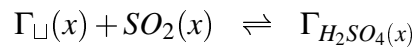
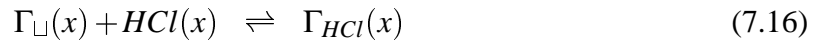
$$\frac{\partial[HCl]}{\partial t} = \vec{u} \frac{\partial[HCl]}{\partial x} \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial[HCl]}{\partial t} = -D_{ax,HCl} \frac{\partial^2[HCl]}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial[SO_2]}{\partial t} = \vec{u} \frac{\partial[SO_2]}{\partial x}$$

$$\frac{\partial[SO_2]}{\partial t} = -D_{ax,SO_2} \frac{\partial^2[SO_2]}{\partial x^2}$$

- Als nächstes folgte die Definition der möglichen Reaktionen:



- Für Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid sind ferner Randbedingungen für den Ein- und Austritt aus dem Reaktor zu definieren. Am linken Rand (Reaktoreingang) wurde durch eine Dirichlet'sche Randbedingung die Eintrittskonzentration definiert [PRE-00b]:

$$c_i(0,t) = c_i \quad (7.17)$$

7 Modellierung der Durchbruchkurven

Für den rechten Rand (Reaktorausgang) wurde eine Neumann'sche Randbedingung ausgewählt [PRE-00c]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} = \text{konst.} \quad (7.18)$$

- Zur Bestimmung der aktuellen Beladung musste nach jedem Schritt über das Reaktortvolumen integriert werden:

$$N_\Gamma = N_0 - \int \pi r^2 \Gamma(x) dx \quad (7.19)$$

Zur Lösung der zeitabhängigen Gleichungen ist neben den Start- und Randbedingungen die betrachtete Reaktionszeit anzugeben. Das Programm arbeitet mit einer eigenen Routine zur Anpassung der Zeitintervalle. Zunächst wird überprüft, wie groß die Änderungen der Konzentrationen innerhalb des Systems während des Zeitintervalls Δt sind. Liegen die Werte ausserhalb der Toleranzgrenzen, so wird das Zeitintervall verkleinert, und die Rechnung wiederholt. Bei einer geringen Änderung der Parameter vergrößert das Programm die Schrittweite, um Rechenzeit einzusparen.

7.3.3 Bestimmung der Parameter und Konstanten

Das Gleichungssystem 7.14 (S. 87) enthält neben den Eingangskonzentrationen von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid vier weitere direkt zugängliche Parameter: Die (effektive) Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} , die axialen Diffusionskoeffizienten $D_{ax,HCl}$ und D_{ax,SO_2} sowie die Konzentration freier Adsorbatstellen Γ_\square .

Die Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich als Quotient der Leerraumgeschwindigkeit \vec{u}_0 durch den Hohlraumanteil ε . Die Bestimmung der axialen Dispersionskoeffizienten erfolgte anhand der Beziehung von Slattery und Bird für binäre Gasgemische [BIR-63]. Als erste Komponente wurden Chlorwasserstoff bzw. Schwefeldioxid, als zweite Komponente Stickstoff eingesetzt.

7 Modellierung der Durchbruchkurven

$$D_{ax1,2} = 2,74510^{-8} \cdot \frac{(P_{c1} \cdot P_{c2})^{1/3} (T_{c1} \cdot T_{c2})^{5/12} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}}{P} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{c1} \cdot T_{c2}}} \right)^{1,823} \quad (7.20)$$

Hierin ist P der Gesamtdruck (in Bar), T die Temperatur (in Kelvin), M die Molmasse der Stoffe. Der Index c bezeichnet kritische Stoffdaten.

Stoff	P_c [bar]	T_c [K]	M [g/mol]
Chlorwasserstoff	82,6	324,5	36,5
Schwefeldioxid	78,8	430,8	64,0
Stickstoff	33,6	126,2	28,0

Tabelle 7.2: Stoffdaten für HCl, SO₂ und N₂

Zur Berechnung der freien Adsorbatstellenkonzentration Γ_{\square} wurde die maximal erzielbare Beladung mit Schwefeldioxid herangezogen (Vgl. Kapitel 6.4.1, S. 57). Bei einer Schütthöhe von 30 mm konnten 550 mg SO₂, entsprechend 8,6 mmol adsorbiert werden. Das Volumen der Schüttung betrug $9,425 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Hieraus ergibt sich für Γ_{\square} ein Wert von 911,8 mol/m³.

Dispersionskoeffizient (HCl)	$D_{ax,HCl}$	1,31	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Dispersionskoeffizient (SO ₂)	D_{ax,SO_2}	0,94	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Pelletradius	R_p	0,001	m
Bettlänge	h	0,03	m
Leerrohrströmungsgeschw.	\vec{u}	0,1	m/s
Konzentration der Adsorbatplätze	Γ_{\square}	911,8	mol/m ³
Hohlraumfaktor	ε	0,636	

Tabelle 7.3: Reaktionsparameter

Für die vier Geschwindigkeitskonstanten des Gleichungssystems, k_{HCl} , k_{SO_2} , k_{des} und k_{verd} wurden Startwerte abgeschätzt, die anschließend durch das Programmpaket optimiert wurden

(Vgl. Tabelle 7.4, S. 92).

7.3.4 Vergleich der Rechnungen mit gemessenen Werten

Der Vergleich der berechneten Durchbruchskurven mit den Messdaten ist für drei verschiedene Konzentrationspaare dargestellt (Abbildungen 7.3, 7.4, 7.5). Die errechneten Kurven weichen insbesondere für Chlorwasserstoff stark von den Messwerten ab, wobei die simulierten Kurven immer zu früheren Zeitpunkten durchbrechen als die Messdaten. Die Berechnungen liefern somit 'schlechtere' Durchbruchskurven als das Experiment.

Die Abweichungen der HCl-Kurven können auf den vereinfachten Mechanismus zurückgeführt werden, bei dem auf eine Unterscheidung der Adsorbatplätze verzichtet wurde. Wie bereits angeführt, kann die entstehende Schwefelsäure nur einen Teil des adsorbierten Chlorwasserstoffs verdrängen. Dieser Anteil ist demnach an anderen Adsorbatplätzen gebunden. In dem Modell wurde aufgrund des sehr hohen Rechenaufwandes hierauf verzichtet, was zu dem starken Anstieg der HCl-Durchbruchskurven führt.

7 Modellierung der Durchbruchkurven

Konstante	Wert
k_{HCl}	$1,071 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{SO_2}	$0,670 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{des}	$2,464 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_{verd}	$9,209 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

Tabelle 7.4: Angepasste Geschwindigkeitskonstanten

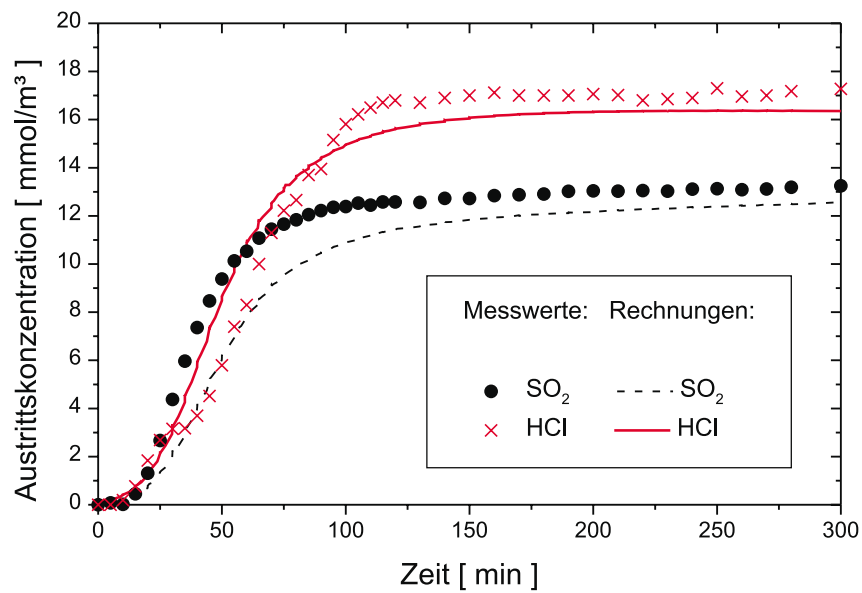


Abbildung 7.3: Vergleich modellierter Kurven (Linien) mit Messwerten (Punkte) bei $570 \text{ mg/m}^3 \text{ HCl}$ und $1000 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$

7 Modellierung der Durchbruchkurven

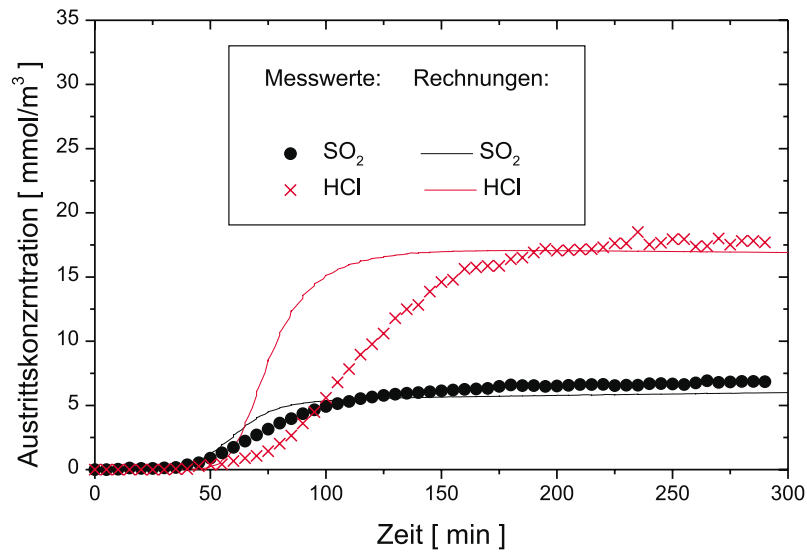


Abbildung 7.4: Vergleich modellierter Kurven (Linie) mit Messwerten (Punkte) bei $570 \text{ mg/m}^3 \text{ HCl}$ und $500 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$

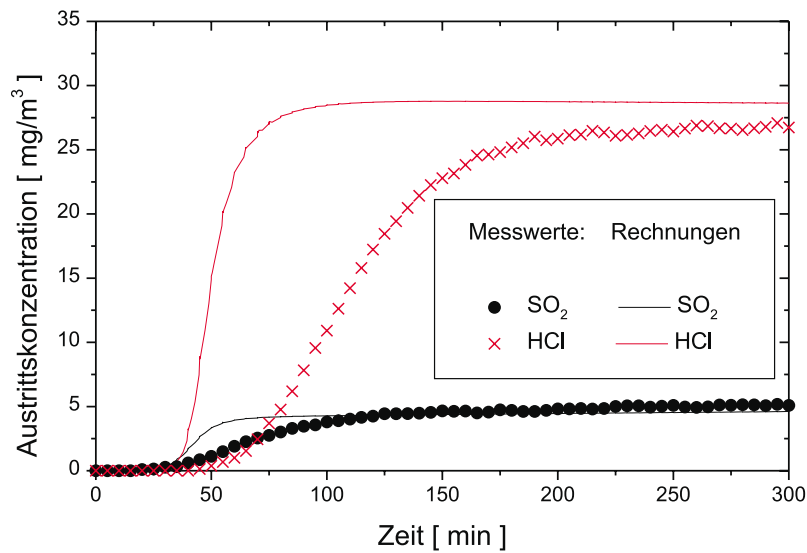


Abbildung 7.5: Vergleich modellierter Kurven (Linie) mit Messwerten (Punkte) bei $1000 \text{ mg/m}^3 \text{ HCl}$ und $400 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

8.1 Vorgehensweise

Zur Regenerierung von Adsorbern sind zur Zeit zwei Verfahrensvarianten in Gebrauch: die Desorption durch Ausheizen im Inertgastrom oder durch Druckabsenkung. Das Verfahren der Druckabsenkung beruht auf der Druckabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Adsorbat- und Gasphase. Das Adsorbens wird bei erhöhten Drücken beladen, durch anschließende Druckabsenkung bzw. Evakuierung gehen die adsorbierten Moleküle wieder in die Gasphase über. Der Prozess setzt voraus, dass sich das Adsorbat leicht von der Oberfläche löst wie es bei physisorbierten Molekülen der Fall ist.

Im vorliegenden Verfahren sind beide Schadstoffe chemisch gebunden. Chlorwasserstoff durch Reaktion mit Magnesiumoxid als Magnesiumchlorid sowie Schwefeldioxid in Form von Schwefelsäure. Zur Rückreaktion muss dem Adsorbat ein Energiebetrag zugeführt werden. Die Reaktionsprodukte können anschließend in die Inertgasphase übertreten. Zur Energieübertragung wird üblicherweise ebenfalls das Inertgas eingesetzt. Das Beheizen von Außen liefert zumeist schlechte Ergebnisse, da der Wärmeübergang zwischen den einzelnen Adsorbenspartikeln schlecht ist. Da die thermische Regeneration oft sehr energieintensiv ist, stellt sie zumeist den Kosten bestimmenden Faktor für Trennverfahren auf Adsorptionsbasis dar

[YAN-97].

Zur Untersuchung der Desorption wurden zunächst mit einer Substanz beladene Proben bei konstant steigender Temperatur untersucht. Im Anschluss wurde die Desorption unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Um die gesamte Probe unter möglichst gleichen Bedingungen betrachten zu können, wurden jeweils 2 g beladener Aktivkoks in den Reaktor dosiert. Hierdurch verkürzt sich die Aufheizzeit auf ein Minimum, so dass die Temperatur über den gesamten Probenbereich als konstant angesehen werden kann.

8.2 Desorption von Schwefeldioxid

Um die Temperaturabhängigkeit der Desorption von Schwefeldioxid zu untersuchen, wurde mit Schwefeldioxid beladener Aktivkoks bei 180 °C in den Reaktor eingefüllt. Als Trägergas diente reiner Stickstoff.

Einwaage	2,01 g
Beladung	68-70 mg/g (als SO ₂)
Starttemperatur	453 K
Temperaturanstieg	3 K/min
Trägergasstrom	0,113 m ³ /h
Leerrohrgeschwindigkeit	0,1 m/s

Tabelle 8.1: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der SO₂-Desorption

Die Auftragung der Messdaten in Abbildung 8.1 zeigt, dass der beladene Koks bei 210 °C beginnt, Schwefeldioxid abzugeben. Die SO₂-Konzentration nimmt mit der Temperatur stark zu, bis sie bei 280 °C ein Maximum erreicht. Der Abfall ab diesem Punkt ist darauf zurückzuführen, dass die Schwefelsäure in der Probe verbraucht ist, und sich somit weniger Schwefeldioxid bildet.

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

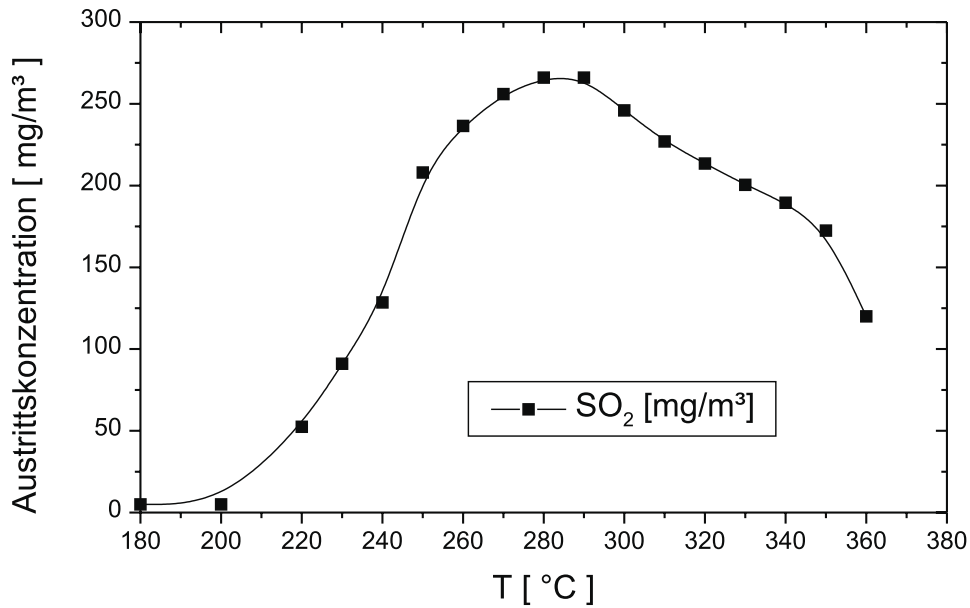


Abbildung 8.1: Desorption von SO₂ bei steigender Messtemperatur

Zur Auswertung der Messung wurde davon ausgegangen, dass die Reaktionsordnung der Reduktion von Schwefelsäure einer Kinetik erster Ordnung gehorcht. Aufgrund der bekannten Konzentration von Schwefelsäure in den Aktivkokspelletts kann aus der gemessenen SO₂-Konzentration innerhalb des Messintervalls die Geschwindigkeitskonstante k errechnet werden. Die abnehmende Konzentration der Schwefelsäure im Festbett wurde hierbei berücksichtigt und anhand der desorbierten SO₂-Menge zu jeder Temperatur neu berechnet.

$$\frac{\partial[SO_2]}{\partial t} = k \cdot [H_2SO_4] \quad (8.1)$$

$$k = \frac{\Delta[SO_2]}{\Delta t \cdot [H_2SO_4]} \quad (8.2)$$

Durch einen Arrhenius-Ansatz lässt sich die für die Zersetzung von Schwefelsäure nötige Aktivierungsenergie E_a bestimmen:

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8.3)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (8.4)$$

Die Auftragung von $\ln(k)$ gegen T^{-1} liefert die Steigung E_a/R , aus der durch Multiplikation mit der Gaskonstante R die Aktivierungsenergie ermittelt wird. Aus der in Abbildung 8.2 ermittelten Steigung ergibt sich ein Wert für E_a von 105,4 kJ/mol.

Da die Schwefelsäure nicht thermisch zersetzt wird, sondern eine Reduktion durch Kohlenstoff stattfindet, liegt dieser Wert im erwarteten Bereich für eine Redoxreaktion.

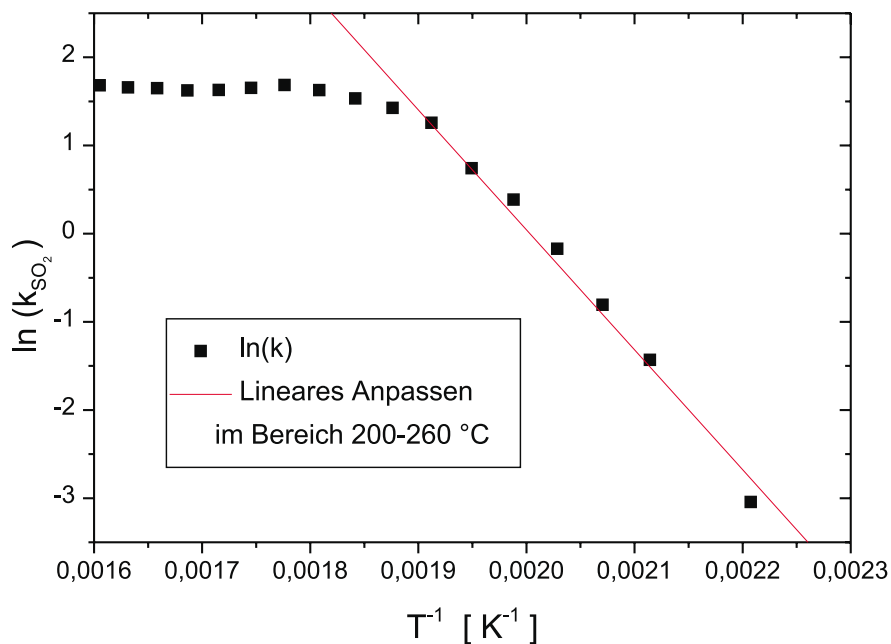


Abbildung 8.2: Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Reduktion der adsorbierten Schwefelsäure

Die Desorption soll in einem laufendem Verfahren bei konstanter Temperatur durchgeführt werden. Daher wurde in einer weiteren Versuchsreihe mit Schwefeldioxid beladener Aktiv-

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

koks in den bereits aufgeheizten Reaktor hinzugegeben. Die Versuche wurden mit reinem Stickstoff als Trägergas durchgeführt, die Reaktor- und Trägergastemperaturen betrugen 220, 300 und 400 °C. Bei 300 °C wurde ein weiterer Versuch bei einem Wasserdampfanteil von 10 % durchgeführt. Wie in Abbildung 8.3 dargestellt, konnte kein Effekt des Wasserdampfes auf die Desorption von Schwefeldioxid festgestellt werden. Die desorbierte SO_2 -Menge sowie die Anfangsgeschwindigkeit hängt stark von der Desorptionstemperatur ab.

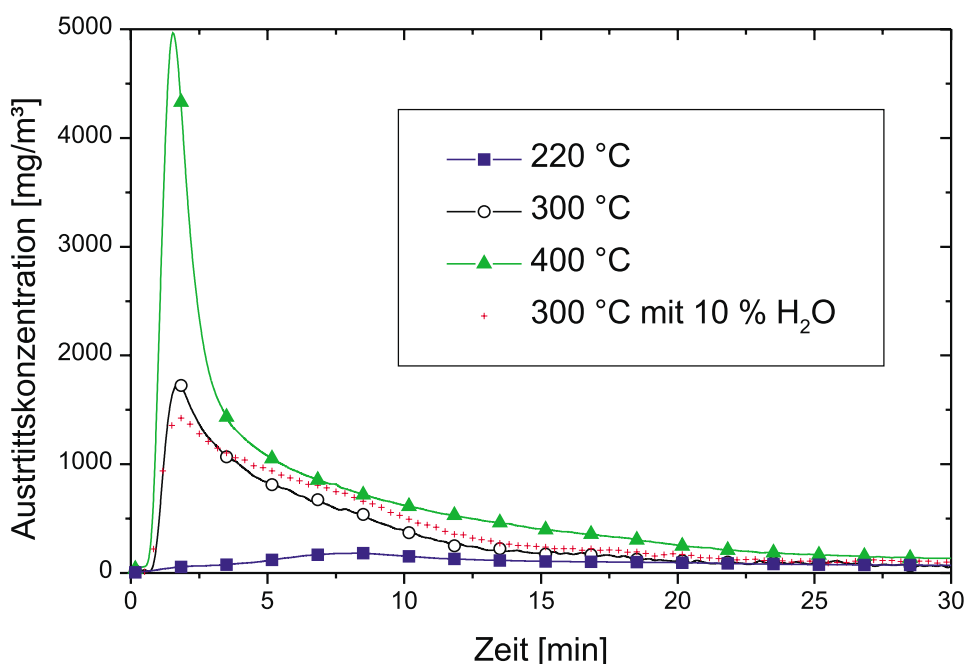


Abbildung 8.3: Desorption von SO_2 bei konstanter Temperatur

Bei 220 °C werden nur 4,8 mg Schwefeldioxid desorbiert. Dies entspricht 7 % der zuvor adsorbierten Schwefelsäure. Die geringen Umsätze sind eventuell darauf zurückzuführen, dass die Schwefelsäure sich bei diesen Temperaturen stark aufkonzentriert und Sulfonierungsreaktionen mit aromatischen Strukturelementen eingehen kann. Die Sulfonierung substituierter aromatischer Systeme verläuft reversibel, bei höheren Temperaturen setzt eine Desulfonierung ein [BEY-91].

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

Die Temperaturerhöhung auf 300 °C führt zu einer Steigerung der desorbierten SO₂-Menge auf 27,5 mg, entsprechend 40 % der eingesetzten Schwefelsäure. Bei 360 °C erhöht sich das abgegebene Schwefeldioxid auf 42,2 mg oder 62 % Umsatz an Schwefelsäure. Eine vollständige Desorption der Schwefelsäure konnte nicht erzielt werden, da die Reaktortemperatur auf 400 °C begrenzt ist.

8.3 Desorption von Chlorwasserstoff

Analog zur Vorgehensweise bei der Desorption von Schwefeldioxid wurde zunächst eine Messung bei konstant steigender Temperatur durchgeführt (s. Abbildung 8.4).

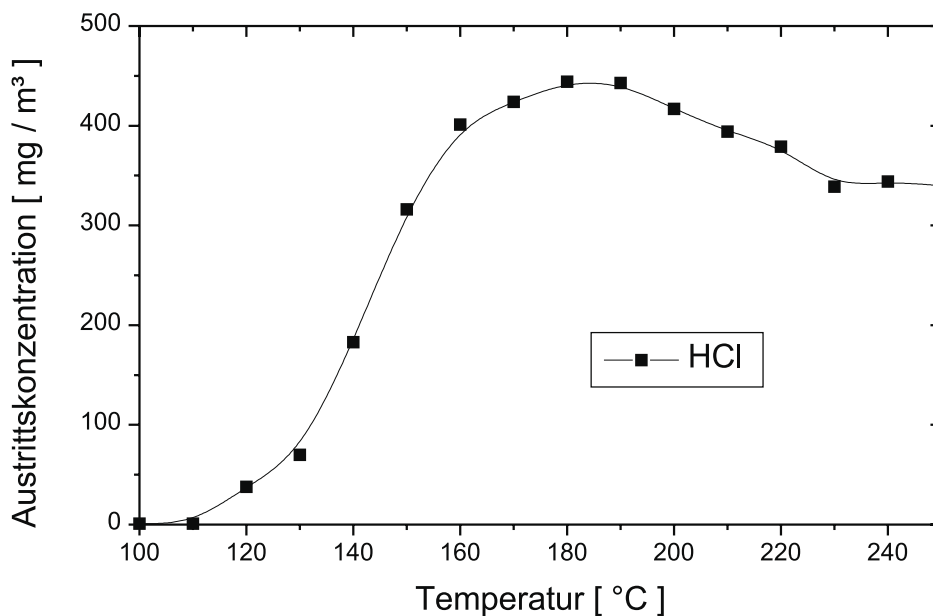


Abbildung 8.4: Desorption von HCl bei steigender Messtemperatur

Da die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Magnesiumoxid eine Gleichgewichtsreaktion darstellt, setzt die Desorption im Stickstoffstrom bereits bei 120 °C in geringem Maße ein. Die maximale Austrittskonzentration wird bei 180 °C erreicht, allerdings ist dies auch auf

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

die zu diesem Zeitpunkt verringerte Magnesiumchlorid-Konzentration zurückzuführen. Der Versuch wurde bis zu einer Temperatur von 360 °C weitergeführt, wodurch die gesamte zuvor aufgebrauchte HCl-Menge von 54,8 mg desorbiert.

Aus der Arrhenius-Auftragung $\ln(k_{HCl})$ gegen T^{-1} wurde im Bereich von 120-170 °C eine Aktivierungsenergie von 68,6 kJ/mol ermittelt. Dieser Wert ist allerdings sehr kritisch zu betrachten, da, wie bereits festgestellt wurde, Chlorwasserstoff an unterschiedlichen Adsorbatplätzen adsorbiert. Die Aktivierungsenergie stellt somit nur einen Mittelwert dar.

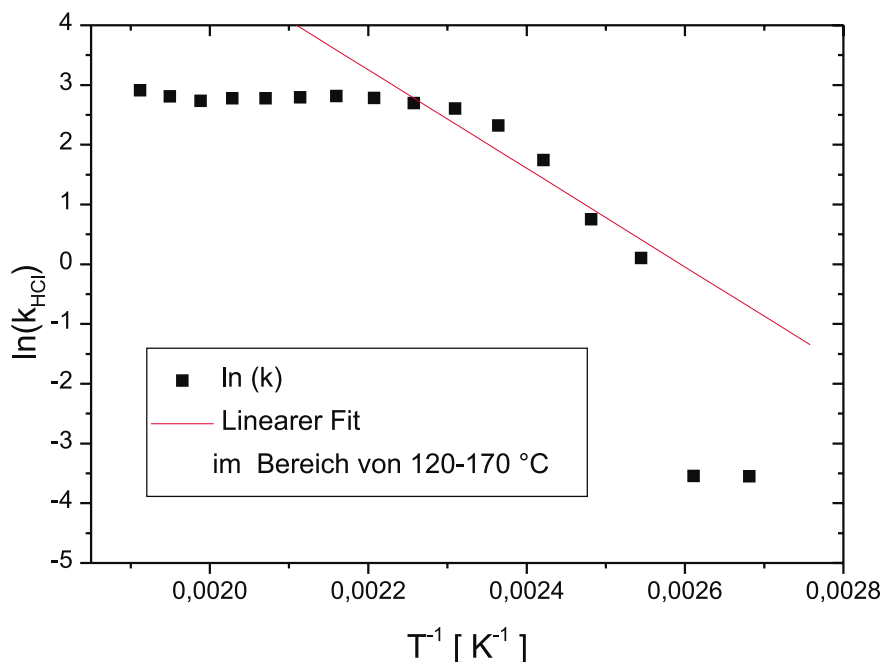


Abbildung 8.5: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption von HCl

Die Desorption von Chlorwasserstoff wurde anschließend bei konstanter Reaktortemperatur durchgeführt. Bei einer Temperatur von 180 °C wurden 2,0 g mit 58 mg Chlorwasserstoff beladener Aktivkokes eingefüllt, jeweils mit und ohne einen Anteil von Wasserdampf. Abbildung 8.6 zeigt, dass der Wasserdampf einen erheblichen Einfluss auf die Desorption von Chlorwasserstoff einnimmt. Die maximale HCl-Konzentration verdreifacht sich durch das Zu-

8 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid

schalten von Wasserdampf. Die bei konstanter Temperatur abgegebene HCl-Menge von 55,4 mg entspricht derselben Menge, die zuvor in einem Temperaturbereich von 110-360 °C desorbiert wurde. Bei der wasserfreien Desorption wurde mit 10,8 mg die gleiche Menge Chlorwasserstoff abgegeben, wie zuvor in dem Temperaturintervall von 110-180 °C.

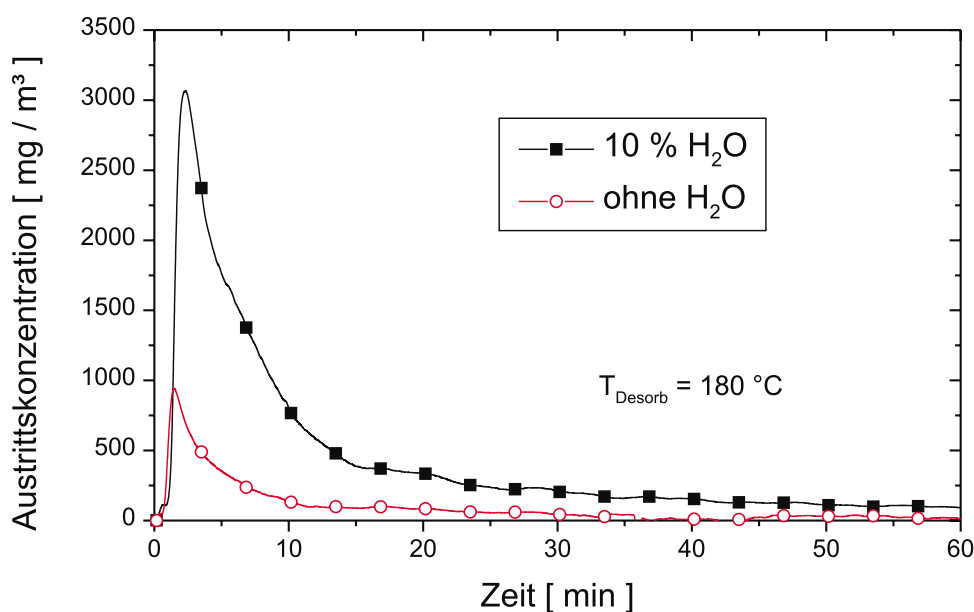
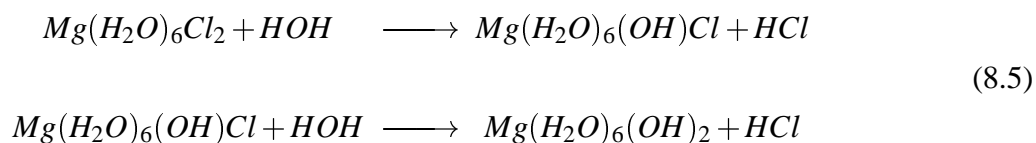


Abbildung 8.6: Desorption von HCl bei konstanter Temperatur mit bzw. ohne Wasserdampf

Der positive Einfluss des Wasserdampfes auf die Desorption von Chlorwasserstoff ist darauf zurückzuführen, dass heisses Magnesiumchlorid in Anwesenheit von (freiem) Wasser über die Stufe des Magnesiumhydroxychlorids zum Magnesiumhydroxyd reagiert [HOL-85a].



8.4 Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure

Bei dem vorgestellten Verfahren werden Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff simultan an Aktivkoks abgeschieden. Die Regeneration des Adsorbens wird durch Ausheizen des beladenen Kokes durchgeführt. Da Chlorwasserstoff bereits bei Temperaturen ab 180 °C mit einer ausreichenden Geschwindigkeit desorbiert, liegt es nahe, die Regeneration des Kokes in zwei Stufen zu betreiben, um somit eine Trennung der Gase zu erhalten, die dann einzeln verwertet werden können.

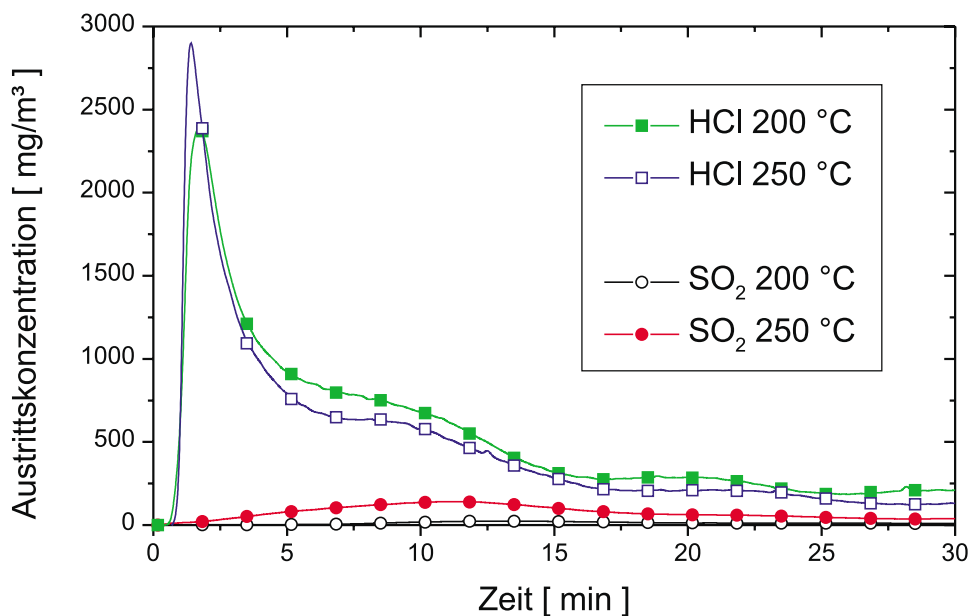


Abbildung 8.7: Desorption von HCl und SO₂

In Abbildung 8.7 sind die Desorptionskurven dargestellt, die von einem mit Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid beladenen Aktivkoks bei 200 und 250 °C erhalten wurden. Als Trägergas wurde Stickstoff mit 10 % Wasseranteil genutzt. In beiden Versuchen wird der Chlorwasserstoff komplett desorbiert. Die Zersetzung der Schwefelsäure setzt bei dem Versuch bei 200 °C noch nicht ein, bei 250 °C desorbiert nur eine kleine Menge. Somit kann der Chlor-

8 *Desorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid*

wasserstoff in einer Stufe bei Temperaturen unter 200 °C gewonnen werden. Im Anschluss daran folgt nach Temperaturerhöhung das Schwefeldioxid.

9 Zusammenfassung

Aufgrund der weltweit steigenden Abfallmenge nimmt die Müllverbrennung zur Energiegewinnung eine steigende Rolle bei der Entsorgung von Industrie- und Hausmüll ein. Im Rahmen einer umweltverträglichen Müllbeseitigung müssen die hierbei entstehenden Rauchgase von einer Qualität sein, die eine Schädigung der Umwelt möglichst ausschliesst. Die primäre Anforderung an Verfahren zur Rauchgasreinigung ist somit eine möglichst effektive Abscheidung potentieller Schadstoffe. Im Rahmen der Umsetzung der *Agenda 21*, die u.a. zur nachhaltigen Energie- und Rohstoffnutzung aufruft, ergibt sich eine sekundäre Anforderung an die Rauchgasreinigung: Die eingesetzten Verfahren müssen ihrerseits den Ressourcen- und Energieverbrauch minimieren, um nicht selbst zu einer neuen Emissionsquelle zu werden.

Das hier vorgestellte Verfahren kombiniert die als BF-Uhde-Verfahren bekannt gewordene sorptionskatalytische Abscheidung von Schwefeldioxid auf Aktivkoks mit einem Verfahren, das von Rappold zur trockenen Abscheidung von Chlorwasserstoff aus Rauchgasen entwickelt wurde [RAP-98]. Die Problematik des BF-Uhde-Verfahrens bestand darin, dass adsorbierter Chlorwasserstoff durch die gebildete Schwefelsäure verdrängt wird und die nachfolgende DeNOX-Stufe stört. Durch Aufbringen von Magnesiumoxid auf Aktivkoks ist das neue Adsorbens in der Lage, neben Schwefeldioxid auch Chlorwasserstoff effektiv aus Rauchgasen zu entfernen. Bei der simultanen Abscheidung von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff wird die Verdrängung von HCl so weit verhindert, dass der Einsatz des Verfahren möglich ist. Das Verfahren arbeitet hierbei regenerativ, d.h. das Adsorbens kann durch Ausheizen in was-

9 Zusammenfassung

serdampfhaltigem Stickstoffstrom wiedergewonnen werden. Die abgeschiedenen Schadstoffe stehen hierbei als Reichgas für eine stoffliche Verwertung zur Verfügung.

Zur Präparation des Adsorbens wird der Aktivkoks in einer Lösung von Magnesiumacetat getränkt, getrocknet und pyrolysiert. Der erhaltene MgO-Anteil in den Aktivkokspellets steigt hierbei mit der Konzentration der eingesetzten Magnesiumacetatlösung bis auf ca. 10 Gew.-%. Ein sinnvoller Anteil des Magnesiumoxids im Adsorbens liegt bei 2-2,5 Gew.-%, da bei höheren Werten ein zu großer Anteil des Porensystems im Aktivkoks verstopft ist. Das Adsorbens konnte erfolgreich zur Entfernung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid aus Rauchgasen eingesetzt werden.

Die Untersuchungen zur Abscheidung von Chlorwasserstoff ergaben hierbei, dass die abgeschiedene HCl-Menge von der Eingangskonzentration an Chlorwasserstoff abhängt. Die resultierende HCl-Sorptionsisotherme ist durch einen Ansatz nach Freundlich beschreibbar.

Zur Simulation der Adsorption von Chlorwasserstoff wurde die Lösung der Massenbilanz nach Rosen angewandt. Die hiermit berechneten Durchbruchskurven für unterschiedliche Konzentrationen und Schütthöhen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven.

Die Einzelabscheidung von Schwefeldioxid verläuft nach einem mehrstufigem Mechanismus, bei dem Schwefeldioxid durch Reaktion mit Wasser und Sauerstoff in Schwefelsäure überführt wird. Die Reaktion ist durch aktive Zentren im Aktivkoks katalysiert. Die gebildete Schwefelsäure liegt nach der Modellvorstellung mobil auf der Koksoberfläche vor, und lagert sich in das Porensystem des Kokes ein. Durch die Einlagerung werden die aktiven Zentren immer wieder freigegeben, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen den freien aktiven Zentren und dem Schwefeldioxid einstellt. Daher ist die aufgenommene SO₂-Menge im Aktivkoks vom Partialdruck des Schwefeldioxids unabhängig, es wird solange Schwefeldioxid adsorbiert, bis die aktiven Zentren durch den hohen Porenfüllungsgrad nicht mehr freigegeben werden können.

Zur Untersuchung der simultanen Adsorption von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid wurden mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen durchge-

9 Zusammenfassung

führt. Jeder der beiden Schadstoffe beeinflusst die Durchbruchskurve des anderen hin zu einem steileren Anstieg und einem früheren Einsetzen des Durchbruchs. In Versuchen mit unbehandeltem Aktivkoks wurde die gesamte adsorbierte HCl-Menge durch die gebildete Schwefelsäure desorbiert. Durch das Aufbringen von Magnesiumoxid wird nur ein geringer Anteil des Chlorwasserstoffs durch Schwefelsäure von seinen Adsorbatplätzen verdrängt. Der größere Teil lässt sich nicht verdrängen und verbleibt auf seinen Plätzen. Da nicht der gesamte Chlorwasserstoff zurückgehalten wird, ist zu vermuten, dass für die Adsorption von Chlorwasserstoff unterschiedliche Plätze zur Verfügung stehen.

Die thermische Regeneration des Adsorbens wurde durch Ausheizen im Stickstoffstrom untersucht. Die Desorption von Chlorwasserstoff setzt bereits bei Temperaturen von unter 180 °C ein, verläuft aber erst bei höherer Temperatur vollständig. Durch den Zusatz von Wasserdampf im Gasstrom erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, die komplette Desorption von Chlorwasserstoff lässt sich bei 200 °C durchführen. Zum Entfernen der Schwefelsäure sind höhere Temperaturen nötig. Die Reaktion setzt bei 210 °C ein, erreicht aber erst bei Temperaturen deutlich über 300 °C hinreichende Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Zusatz von Wasserdampf zeigte keinen Einfluss auf die Reaktion.

Die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen ermöglichen eine selektive Regeneration in zwei Stufen. Zunächst kann im Temperaturbereich von 190–200 °C bei Zugabe von Wasserdampf Chlorwasserstoff desorbiert werden. In der zweiten Stufe erfolgt die Zersetzung der Schwefelsäure bei hohen Temperaturen >400 °C. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, die stoffliche Verwertung des anfallenden Chlorwasserstoffs (zu Salzsäure) bzw. Schwefeldioxids (zu Schwefel oder Schwefelsäure) zu gewährleisten.

Die Vorteile des vorgestellten trockenen Verfahrens gegenüber den Nassverfahren liegen in der Vermeidung von Abfällen und einem geringem Ressourcenverbrauch (Vgl. Tabelle 9.1). Die Vermeidung von Abwasser macht das Verfahren besonders für Regionen interessant, in denen sauberes Wasser kostbar ist. Da Aktivkohlen und -kokse aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden, gehen bei der Produktion des Adsorbens nur das Aufbringen von Magnesiumoxid und der Energieaufwand zur Verkokung in die Ökobilanz ein. Das Verfahren eignet

9 Zusammenfassung

	Adsorptionsprozess	Nassverfahren
Materialverbrauch	gering	hoch
Feste Abfälle	gering (Asche)	mittel-hoch (je nach CaCl_2 -Anteil)
Abwassermenge	-	hoch
Energieverbrauch	hoch (Ausheizen)	sehr hoch
Zusätzliches CO_2	Koksproduktion	Kalkbrennen
Wertprodukt	Schwefel(säure), HCl	REA-Gips

Tabelle 9.1: Vergleich der trockenen Rauchgasreinigung mit Nassverfahren

sich insbesondere für Rauchgase mit einem hohen HCl -Anteil, wie sie bei Müllverbrennungen auftreten.

10 Anhang

10.1 Symbole

Groß- und Kleinbuchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
c	Lichtgeschwindigkeit	$3 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$
c_i	Konzentration der Komponente i	$mol \cdot m^{-3}, mg \cdot m^{-3}$
d_p	Partikeldurchmesser	m
D_{AB}	binärer Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$m^2 \cdot s^{-1}$
G	freie Enthalpie	kJ
H	Enthalpie	kJ
k_{index}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$mol^{n-1} \cdot m^{-3(n-1)} \cdot s^{-1}$
m	Masse	kg
M	molare Masse	$kg \cdot kmol^{-1}$

10 Anhang

p	Druck	Pa, bar
q_{diff}	differentielle Adsorptionswärme	$kJ \cdot mol^{-1}$
q	adsorbierte Menge, bezogen auf Pelletvol.	$mol \cdot m^{-3}, mg \cdot m^{-3}$
r	Radius	m
R	Gaskonstante	$8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Entropie	$kJ \cdot K^{-1}$
T	Temperatur	$^{\circ}C, K$
\vec{u}, \vec{v}	Strömungsgeschwindigkeit	$m \cdot s^{-1}$
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	$m^3 \cdot s^{-1}$
W	Porenvolumen	ml
x_i	Molenbruch der Komponente i	-
z	Schütthöhe	mm

Griechische Symbole

α_w	Wärmeübergangskoeffizient	$J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$
β	Stoffübergangskoeffizient	$m \cdot s^{-1}$
ε	Hohlraumanteil	-
γ	Ähnlichkeitskoeffizient	-
Γ	Konzentration von Adorbatplätzen	mol^{-1}
Γ_{\square}	Konzentration freier Adorbatplätze	mol^{-1}
λ	Wärmeleitfähigkeit	$J \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$
Λ	mittlere freie Weglänge	m
ν	kinematische Zähigkeit	$m^2 \cdot s^{-1}$
ρ	Dichte	$kg \cdot m^{-3}$
σ	Stoßquerschnitt	nm^2
τ	Verweilzeit	s
ω	Stoffübergangsparameter	-

10.2 Abkürzungen und Indizes

ads	adsorbiert/Adsorption
ax	axial
BF	Bergbauforschung
BImSchG	Bundes–Immissions–Schutzgesetz
DGL	Differentialgleichung
DeNOX	Stickoxid-Entfernung
des	desorbiert/Desorbition
Du	Durchbruch (c/c_0)
eff	effektiv
EU	Europäische Union
f	fluide Phase
i	Komponente i
IUPAC	Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie
max	Maximum
MVA	Müllverbrennungsanlage
Re	Reynolds-Zahl
REA	Rauchgasentschweflungsanlage
s	solide Phase
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
UNO	Vereinte Nationen
URAS	Ultrarot–Adsorptions–Spektrometer
vap	Verdampfung
verd	Verdrängung

Tabellenverzeichnis

2.1	Rauchgasvolumina und Schadstoffkonzentrationen	5
2.2	Grenzwerte für Abfallverbrennungsanlagen nach EU-Richtlinie 85/203/EU (Leitwerte) bzw. BImSchV (Grenzwerte)	7
3.1	Porenklassen	17
6.1	Versuchsbedingungen	44
6.2	HCl-Adsorbatmengen und Durchbruchzeiten bei variiertem MgO-Anteil . .	46
6.3	Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Filmdiffusions-Einflusses auf die Adsorption von HCl	47
6.4	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Porendiffusion auf die Adsorpti- on von HCl	49
6.5	Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der HCl-Konzentration	50
6.6	Versuchsbedingungen zur Aufnahme des HCl-Konzentrationsprofils	54
6.7	SO ₂ -Adsorbatmengen bei variiertem MgO-Anteil	61
6.8	Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Filmdiffusions-Einflusses auf die Abscheidung von SO ₂	61
6.9	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Porendiffusion auf die Adsorpti- on von SO ₂	63
6.10	Versuchsbedingungen zur Untersuchung des Einflusses der SO ₂ -Konzentration	64

Tabellenverzeichnis

6.11	Versuchsbedingungen zur Aufnahme des SO ₂ -Konzentrationsprofils	67
6.12	Versuche zum Einfluss von HCl auf die Adsorption von SO ₂	68
6.13	Versuche zum Einfluss von SO ₂ auf die Adsorption von HCl	70
6.14	Vergleich der Adsorption von SO ₂	74
7.1	Versuchsbedingungen	83
7.2	Stoffdaten für HCl, SO ₂ und N ₂	90
7.3	Reaktionsparameter	90
7.4	Angepasste Geschwindigkeitskonstanten	92
8.1	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der SO ₂ - Desorption	95
9.1	Vergleich der trockenen Rauchgasreinigung mit Nassverfahren	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Lurgi-Kalksteinverfahren, mit freundlicher Genehmigung der <i>Lurgi Lentjes Bischoff GmbH</i>	9
2.2	Der BF-Uhde-Prozess im Blockschema	12
3.1	Isothermentypen nach IUPAC	19
3.2	Strukturelemente häufiger Oberflächenoxide	22
4.1	Versuchsanlage	29
4.2	Reaktor	31
5.1	Erzielte Magnesiumoxid-Beladung	37
5.2	Innere Oberfläche der imprägnierten Aktivkokse	41
5.3	Integrale und Differentielle Porenradienverteilung einer mit 2,4 % MgO beladenen Koksprobe	41
6.1	HCl-Durchbruchskurven bei variierten MgO-Anteilen	45
6.2	Messungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Adsorption von HCl	48
6.3	Einfluss der Pelletgröße auf die Adsorption von HCl	49
6.4	HCl-Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen . . .	51
6.5	HCl-Durchbruch als Funktion der kumulierten HCl-Fracht	52

Abbildungsverzeichnis

6.6	Ausbildung eines <i>Constant Pattern</i> , Definition der Reaktionszone	53
6.7	HCl-Durchbruch als Funktion der Schütthöhe und der Zeit	54
6.8	Adsorbierte HCl-Mengen	55
6.9	Vergleich der Durchbruchskurven von SO ₂ und HCl	57
6.10	Langzeitversuch zur Bestimmung des vollständigen SO ₂ -Durchbruchs und der erzielbaren Adsorbatmenge	58
6.11	Vergleich der reinen SO ₂ -Adsorption (ohne O ₂ -Zugabe) mit der Sorptions- katalyse (mit O ₂)	59
6.12	Einfluss des MgO-Anteils auf den SO ₂ -Durchbruch	60
6.13	Messungen zum Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Adsorption von SO ₂	62
6.14	Messungen zum Einfluss der Korngröße auf die Adsorption von SO ₂	64
6.15	Durchbruchskurven von SO ₂ bei unterschiedlichen Eingangskonzentrationen	65
6.16	Auftragung der SO ₂ -Durchbruchskurven gegen die kumulierte SO ₂ -Fracht . .	66
6.17	Durchbruch von SO ₂ als Funktion der Schütthöhe und der Zeit	67
6.18	SO ₂ -Durchbruch bei steigendem HCl:SO ₂ -Verhältnis	69
6.19	SO ₂ -Adsorbatmenge in Abhängigkeit des HCl:SO ₂ -Verhältnisses	70
6.20	HCl-Durchbruch bei variiertem SO ₂ :HCl-Verhältnis	71
6.21	HCl-Adsorbatmenge in Abhängigkeit des SO ₂ :HCl-Verhältnisses	72
6.22	Verdrängung von HCl durch SO ₂	73
6.23	Verdrängung von HCl durch SO ₂ auf undotiertem Aktivkoks	74
6.24	Durchbruchskurven von SO ₂ bei Verdrängung von HCl, Simultanadsorption mit HCl sowie ohne HCl	75
7.1	Vergleich von Messwerten (gepunktet) mit nach Rosen berechneten Kurven (durchgezogen) bei unterschiedlicher Eingangskonzentration	84
7.2	Vergleich von Messwerten mit nach Rosen berechneten Kurven bei unterschied- licher Schütthöhe	85

Abbildungsverzeichnis

7.3	Vergleich modellierter Kurven (Linien) mit Messwerten (Punkte) bei 570 mg/m ³ HCl und 1000 mg/m ³ SO ₂	92
7.4	Vergleich modellierter Kurven (Linie) mit Messwerten (Punkte) bei 570 mg/m ³ HCl und 500 mg/m ³ SO ₂	93
7.5	Vergleich modellierter Kurven (Linie) mit Messwerten (Punkte) bei 1000 mg/m ³ HCl und 400 mg/m ³ SO ₂	93
8.1	Desorption von SO ₂ bei steigender Messtemperatur	96
8.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Reduktion der adsorbierten Schwefelsäure	97
8.3	Desorption von SO ₂ bei konstanter Temperatur	98
8.4	Desorption von HCl bei steigender Messtemperatur	99
8.5	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption von HCl	100
8.6	Desorption von HCl bei konstanter Temperatur mit bzw. ohne Wasserdampf .	101
8.7	Desorption von HCl und SO ₂	102

Literaturverzeichnis

- [AGE-00] Informationsbroschüre der AG Energiebilanzen, **2000**.
- [ARR-66] R. J. Arrowsmith, J. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **1966**, Fund. Quart. 5, 327.
- [ATK-90] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, **2001**, S. 806.
- [BAL-87] O. Balekdjian, *Dissertation*, Universität Fridericiana Karlsruhe, **1987**.
- [BEE-55] R. A. Beebe, R. M. Dell, *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 746-754.
- [BEY-91] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, **1991**, S. 492-494.
- [BIR-63] R. B. Bird, W. E. Steward, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, J. Wiley, New York, London, **1963**.
- [BOE-70] H. P. Boehm, M. Voll, *Carbon*, **1970**, 8.
- [BOE-94] H. P. Boehm, *Carbon*, **1994**, 32, 759-769.
- [BOT-98] S. Both, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1998**.
- [BRO-79] M.G. Brown, D. A. Cadenhead, *J. Coll. Int. Sci.*, 70, **1979**, S. 139.
- [CAM-09] E. Campbell, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1909**, 1, 665-668.

Literaturverzeichnis

- [DO-94] D. D. Do, X. Hu, *Chem. Eng. Sci.*, No. 6, **1994**, 49, 919-923.
- [FIT-95] E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig, *Technische Chemie*, Springer-Verlag, 4. Aufl., **1995**, S. 330.
- [GRA-90] P. G. Gray, D. D. Do, *Chem. Eng. Comm.*, **1990**, 96, 141-154.
- [GRE-81] S. J. Gregg, *Adsorption at the Gas-Solid and Solid-Liquid Interface*, **1981**, S. 183.
- [GRE-82] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, **1982**, Academic Press, London, 2nd Ed., S. 228.
- [HAR-94] P. Harrison, *Die dritte Revolution*, **1994**, Spektrum Akademischer Verlag.
- [HEI-68] D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban *J. Appl. Chryst.*, **1968**, 1, 1-8.
- [HOC-69] F. Hockun, *Luft- und Kältetechnik*, **1969**, 5(4), 188-193.
- [HOL-85a] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 700-709.
- [JAB-97] M. Jablonowski, Studie i. A. d. Stadtwerke Chemnitz, TU-Spektrum, **1997**.
- [JAR-95] H. D. Jarras, Bundes-Immissionsschutzgesetz, 2. Auflage, C. H. Beck Verlag, München, **1995**.
- [JÜN-87] H. Jüntgen, M. Kruel, E. Richter, *Katalytische Reaktionen an Aktivkoks und Aktivkohle zur Entfernung von SO₂ und NO_x aus Rauchgasen*, **1987** Dechema-Kolloq. 804-807.
- [JÜN-70] H. Jüntgen, K. Knoblauch, M. Kruel, *Chem.-Ing.Tech.*, **1970**, 42(2), 77-81.
- [KAG-59] M. G. Kaganaer, *Zhur. Fiz. Khim.*, **1959**, 33, 2202.
- [KAS-88a] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 10.

Literaturverzeichnis

- [KAS-88b] W. Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 143.
- [KAU-66] W. Kauzmann, *Kinetic Theory of Gases*, **1966**, New York: Benjamin, **1966**.
- [KET-64] A. N. Ketov, V. V. Pechkovskii, L. P. Kostin, *Russian J. Inorg. Chem.*, **1964**, 9(2), 254-256.
- [KIN-88] K. Kinoshita, *Carbon- Electrochemical and Physiochemical Properties*, J. Wiley and Sons Inc., New York, **1988**, 99-104.
- [KOS-89] N. Kostka, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1989**.
- [LEV-64] O. Levenspiel, *Chemical Reactor Engineering*, J. Wiley and Sons Inc., New York, **1964**, 483-503.
- [LIZ-96] A. A. Lizzio, J. A. de Barr, *Fuel*, No. 13, **1996**, 5, 1515-1522.
- [MOO-90] W. J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, de Gruyter, **1990**, S. 594-597.
- [MUC-76] I. P. Muchlenov, G. N. Buzanova, L. I. Vinnikov, I. S. Safonov, *dt. Übersetzung der Chem. Industrie*, **1976**, 7, 1-10.
- [PAC-94] G. Pacchioni, J. Ricart, F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10152-10158.
- [PEZ-00] W. J. Petzny, *Vorlesung Mineralöltechnik an der TU Darmstadt*, **2000**.
- [PIR-92] H. G. Pirkl, H. Hoffmann, *Chem.-Ing.Tech.*, **1992**, 64(12), 1096-110.
- [PUR-85] *Pure & Appl. Chem*, **1985**, 57(4), 603-649.
- [PRE-00a] *Presto - Simulation of Kinetic Models*, Onlinedokument zum Programmpaket *Presto Kinetics*, **2000**, S. 123-136.
- [PRE-00b] *Presto - Simulation of Kinetic Models*, Onlinedokument zum Programmpaket *Presto Kinetics*, **2000**, S. 126.

Literaturverzeichnis

- [PRE-00c] *Presto - Simulation of Kinetic Models*, Onlinedokument zum Programmpaket *Presto Kinetics*, **2000**, S. 133.
- [RAP-94] U. Rappold, W. Schick (Hoechst AG), DE 4 433 246, **1994**.
- [RAP-98] U. Rappold, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1998**.
- [RAS-73] R. Rasch, *Chemie-Technik*, **1973**, 2(10), 403-406.
- [RAS-76] R. Rasch, *Chemie-Technik*, **1976**, 5(10), 425-427.
- [RAZ-55] R. I. Razouk, R. S. Mikhail, *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 636-640.
- [RAZ-57] R. I. Razouk, R. S. Mikhail, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 886-891.
- [RAZ-60] R. I. Razouk, R. S. Mikhail, *Actes intern. Congr. catalyse*, Paris, **1960**, S. 2023-2035.
- [RIC-92] H. Richter, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1992**.
- [ROM-95] Römpp Chemie-Lexikon CD-ROM-Ausgabe, **1995**.
- [ROS-52] J. B. Rosen, *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, 387-391.
- [ROS-54] J. B. Rosen, *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, 46, 1590-1595.
- [SCH-85] M. Schrod, J. Semel, R. Steiner, *Chem.-Ing.Tech.*, 57, **1985**, 717-727.
- [SEI-87] J. Seifert, G. Emig, *Chem.-Ing.Tech.*, **1985**, 59, 475-484.
- [SIE-65] J. Siedlewski, *Int. Chem. Eng.No. 4*, **1965**, 5, 608-612.
- [SMI-89] D. M. Smith, J. R. Keifer, M. Novicky, A. R. Chughtai, *Appl. Spectr., No. 1*, **1989**, 43, 103-107.
- [STA-68] W. O., Stacy, F. J. Vastola, P. L. Walker jr. *Carbon*, **1968**, 6, 917-923.

Literaturverzeichnis

- [TSC-63] H. Tschamler, E. de Ruiter, *Chemistry of Coal Utilization, Suppl. Vol.*, J. Wiley and Sons Inc., New York, **1963**, 35-118.
- [VER-86] Verband der Kunststoffherzeugenden Industrie e. V., *HCl-Emissionen aus der Müllverbrennung und PVC*, **1986** 17-727.
- [VOH-79] O. Vöhler, „Aktivkohle“ in *Ullmanns Enzyklopedie d. techn. Chemie.*, Bd. 14, S.620-633.
- [YAN-97] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, **1997**, S. 165-173.

Ralph Ernst
Bessunger Straße 202
64295 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 17. April 2002

(Ralph Ernst)

Ralph Ernst
Bessunger Straße 202
64295 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 17. April 2002

(Ralph Ernst)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ralph Ernst
Anschrift: Bessunger Straße 202, 64295, Darmstadt
Geburtsdatum: 8. August 1971
Geburtsort: Darmstadt
Familienstand: verheiratet, ein Kind
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul Ausbildung:

8/1978-7/1982 Grundschole in Darmstadt (Käthe-Kollwitz-Schole)
8/1982-11/1983 Förderstufe in Darmstadt (Diesterwegschule)
11/1983-10/1985 Gymnasium in Dormagen (Leibniz-Gymnasium)
10/1985-6/1991 Gymnasium in Darmstadt (Justus-Liebig-Schole)
6/1991 Abitur, Note 2,2

Hochschulausbildung:

10/1991-9/1994 TU Darmstadt, Fachrichtung Chemie
10/1994-6/1995 Université de Bordeaux
7/1995-2/1998 TU Darmstadt, Fachrichtung Chemie
2/1998 Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie), Note 1,8
3/1998-5/2002 Promotion bei Prof. Dr.-Ing. G. Luft
am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt

Darmstadt, 17. April 2002